N° d'ordre 140 Année 1962

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

Henri GUINAMAND
Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la texture des solides microporeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Septembre 1962, devant la Commission d'Examen

MM.	R. BERNARD	Président
	S. TEICHNER	Membres du Jury
	Ch. EYRAUD	
	D. MASSIGNON	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

N° d'ordre 140 Année 1962

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

Henri GUINAMAND
Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la texture des solides microporeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Septembre 1962, devant la Commission d'Examen

MM. R. BERNARD — Président
S. TEICHNER, Ch. EYRAUD, D. MASSIGNON — Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550012_0007

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON,
DOUIN,
MOUSSA.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN,
De LARAMBERGUE,
DOEUVRE,
SOLLAUD,
MENTZER,
MOUSSA,
JAFFARD.

DOYEN

M. GAUTHIER Henri.

ASSESSEUR

M. BRACONNIER.

PROFESSEURS

MM.	LONGCHAMBON,	Minéralogie.
	DEJARDIN,	Physique Générale.
	DOUIN,	Botanique.
	EYRAUD Henri,	Calcul Différentiel et Intégral.
	COURTY,	Chimie Physique.
	PRETTRE,	Chimie Industrielle.
	KUHNER,	Microbiologie et Mycologie.

MM.	MALECOT,	Mécanique rationnelle et appliquée.
	PARIS,	Chimie minérale.
	AUMERAS,	Chimie.
	COLONGE,	Chimie organique.
	FLANDRIN,	Géologie appliquée.
	JANIN,	Physique expérimentale.
	BERNARD,	Physique industrielle.
	DUFAY Jean,	Astronomie.
	NIGON,	Zoologie expérimentale.
	GAUTHIER Henri,	Géologie générale.
	VIRET,	Géologie générale.
	MAUTIER,	Zoologie.
	CHOPIN,	Chimie biologique.
	CUEILLERON,	Chimie.
	BRACONNIER,	Méthodes Mathématiques de la Physique.
	EYRAUD Charles,	Chimie-Physique Appliquée.
	SARAZIN,	Physique Nucléaire.
	PERES,	Physiologie.
	MESNARD,	Electronique.
	GRANDMONTAGNE,	Physique.
	BOIDIN,	Botanique.
	BOUTILLIER,	Minéralogie.
	LAFOUCRIERE,	Physique Nucléaire.
	DREUX,	Chimie organique.
	TEICHNER,	Chimie industrielle.
	PAVANS de CECCATTY,	Zoologie.
	DUFAY Maurice,	Physique de l'atmosphère.
	MERLIN.	Chimie analytique.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GAUME,	Physique.
	PHILBERT,	Physique Nucléaire,
	COHEN-ADAD,	Chimie.

MM.	DEPRAZ,	Physique Nucléaire,
	FERON,	Mathématiques,
	LAFORGUE,	Physique,
	DAVID Louis,	Géologie générale,
	GAUTHIER Jean,	Chimie.
	LEGAY,	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN,	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY.	Géologie Appliquée.

MAITRES DE CONFERENCES

Mle	MAITROT,	Physique.
MM.	CHANEL,	Psychophysiologie.
	ASCH,	Physique.
	GINET,	Zoologie.
	MAURY,	Mathématiques.
	MICHEL,	Minéralogie.
Mme	ERICSON,	Physique Générale.
MM.	GEVIN,	Géologie générale.
	PONASSE,	Mathématiques.
	MARTEL,	Mécanique.
	CHERY,	Physique.
	LEFEBVRE,	Mathématiques.
	d'INCAN,	Physique.
	PERNET,	Mathématiques.
Mle	GAUTHERON,	Chimie biologique.
MM.	BERGEON,	Physique C.S.U.
	MATHIEU,	Mécanique des fluides (Ecole Centrale).
	LUBET.	Physiologie.

MAITRES DE CONFERENCES ADJOINTS

MM.	PIERRON,	Chimie.
	LEMONDE.	Physique.

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX.

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. PUPNET

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Charles EYRAUD

A CEUX QUI ME SONT CHERS

INTRODUCTION

Dans les corps poreux présentant des pores relativement grands, les lois de l'écoulement sont pratiquement celles de la mécanique des fluides continus et l'on sait étudier ces écoulements de façon assez précise, qu'ils soient lamellaire ou tourbillonnaire.

Par contre, le cas des corps microporeux est plus complexe, car, à l'écoulement lamellaire vient se superposer un écoulement de diffusion moléculaire dont l'importance n'est plus négligeable vis à vis de l'écoulement lamellaire.

En première approximation, les lois de l'écoulement des gaz dans les corps poreux sont sensiblement les mêmes que celles relatives aux capillaires. Il en résulte que, généralement, les corps poreux sont assimilables à un assemblage de capillaires élémentaires tous identiques. Ce sont les modèles de pores les plus faciles à traiter ; cependant on peut aussi bien traiter le cas d'un empilement de sphères (11), (12).

Ces lois (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), impliquent une variation linéaire de la perméabilité avec la pression moyenne. Cette approximation est cependant relativement grossière, et l'on note certaines anomalies (9), (10), (29), qui, le plus souvent, se traduisent par une diminution de la perméabilité.

Quelques théories modernes, tenant compte de la texture intime du matériau poreux, démontrent l'existence d'un minimum de perméabilité (BAKANOV 11) dans le cas de l'écoulement d'un gaz, la possibilité de diverses formes de courbes selon la nature du corps poreux et la nature de la "vapeur" qui diffuse (MAIDANICK 13).

Cette dernière théorie tient compte des effets d'adsorption dont l'influence sur le débit a été prouvée par divers auteurs (14), (15), (32), (45).

Ces phénomènes d'adsorption peuvent -si l'énergie d'adsorption est suffisamment importante- conduire à une véritable modification de la surface du corps poreux (15), (16), (17), (66).

Au cours de ce travail, nous avons étudié les diverses g
deurs caractéristiques d'un corps microporeux.

Nous avons recherché, pour les plus représentatives d'en
elles, la technique expérimentale la mieux adaptée à leur mesure.

En particulier, nous avons pu rendre compte des anomalie
constatées sur la courbe de perméabilité à partir de considérations sur
texture des corps microporeux.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence, par une méthod
perméamétrique, l'action des forces capillaires développées au coeur môm
des micropores, à l'interface gaz-condensat-matériau, lors de la condens
de vapeurs adsorbables.

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Génie Ch
que de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le
Professeur Ch. EYRAUD. Qu'il nous permette d'exprimer ici notre respectue
attachement.

Nous remercions vivement Messieurs BERNARD, TEICHNER et
GNON qui ont bien voulu accepter d'être membres de notre jury.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matérie
du Commissariat à l'Energie Atomique.

Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à
Monsieur MASSIGNON, adjoint au Chef du Département de Physico-Chimie du
Commissariat à l'Energie Atomique, qui nous aida de ses conseils.

Nous remercions enfin tous nos camarades de laboratoire
qui surent créer un climat d'amicale sympathie et de fructueuse collabor
tion.

CHAPITRE I

ETUDE TEXTURALE DES CORPS MICROPOREUX

CARACTERISTIQUES DES CORPS MICROPOREUX

Un solide microporeux peut être arbitrairement défini à de de différentes grandeurs dont les plus couramment utilisées sont les suivantes :

1°/ Surface spécifique

C'est l'aire de l'interface solide-gaz rapportée à un gr de matière. Elle n'est égale à la surface interne des pores participant débit de fluide que dans le cas où le matériau ne présente pas d'alvéol totalement fermées ou à une seule ouverture.

2°/ Porosité

C'est le rapport du volume vide occupé par les pores du matériau au volume apparent de celui-ci. Cette grandeur se déduit direc de la mesure de la densité apparente.

Elle est une des caractéristiques les plus utilisées dan les équations définissant la perméabilité. Elle n'est évidemment signifi tive que si tous les pores sont ouverts à leurs deux extrémités.

3°/ Rayon moyen de pore (70)

Nous verrons par des exemples théoriques que cette grand doit être maniée avec circonspection, en général pour comparer des échan lons de géométrie semblables.

4°/ Débit limite

C'est le débit extrapolé à pression nulle à partir de la be donnant le débit en fonction de la pression moyenne et rapporté à une différence de pression unité. Il est égal au débit dit de KNUDSEN ou de fusion moléculaire.

Cette caractéristique est utilisée comme valeur de compa et de contrôle.

I - ETUDE DES SURFACES SPECIFIQUES

De toutes les méthodes de mesure de surface, il en est une plus particulièrement facile à mettre en oeuvre et donnant généralement des renseignements concordant avec les résultats d'autres techniques de mesure (microscope électronique, rayons X, etc....) c'est la méthode B.E.T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER) (18).

Elle postule l'adsorption couche par couche d'une vapeur à une température voisine de son point d'ébullition.

La mesure de la surface spécifique repose sur la détermination du volume de la première couche unimoléculaire complète -monocouche- adsorbée sur le corps étudié.

Connaissant l'encombrement s de la molécule en cause, le nombre de molécules fixées (volume V_m ou masse m_m), nous pouvons alors calculer la surface spécifique S.

$$S = \frac{s \cdot V_m \cdot N}{V \cdot p_1}$$

N . Nombre d'Avogadro

V_m. Volume de la monocouche

p_1 . Poids de l'échantillon

V . Volume moléculaire

L'équation caractéristique de l'isotherme d'adsorption est :

$$v = \frac{V_m \cdot c \cdot p}{(p_o - p)(1 + (c-1)\, p/p_o)} \qquad (1)$$

v . volume adsorbé à la pression p

p_o . pression de saturation à la température de travail

c . constante

c est sensiblement égal à $e^{(E_L - E_1)/RT}$

E_1 : chaleur d'adsorption de la première couche et de l'adsorbat.

E_L : chaleur de liquéfaction.

La transformée linéaire :

$$\frac{P}{v\,(p_o - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_o} = a + b \cdot \frac{p}{p_o} \qquad (2)$$

d'une utilisation plus simple que l'équation (1) permet de définir le volume V_m de la monocouche ainsi que la constante c.

On a :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \qquad (3)$$

Selon la nature de l'échantillon nous pouvons utiliser l'une des techniques suivantes :

1°/ Mesures volumétriques

Cette méthode est surtout utilisable pour la mesure des surfa spécifiques de poudres. Dans le cas de matériaux frittés, il devient nécessaire d'adapter la forme de la cellule à la forme de l'échantil lon (réduction du volume mort), ce qui n'est généralement pas très pratique.

2°/ Mesures pondérales

La détermination peut être réalisée au moyen de l'un des disp sitifs suivants :

a) balance analytique avec couteaux et fléau, permet- tant de mesurer des variations de poids assez fai- bles sur un corps relativement pesant.
Les modèles particulièrement utilisés sont ceux qui comportent une compensation électro-magnétique.

b) balance à ressort spiral
un peson sensible ne permet de traiter que de fai- bles charges, il est cependant très employé car il est d'un maniement simple et de faible prix de revient.

c) balance à fil de torsion
le seul avantage de la suspension du fléau par fil

de torsion est la possibilité de fabriquer des microbalances par des moyens simples. La fragilité d'un tel dispositif et la sensibilité relative dm/m assez modeste le réserve pour des usages spéciaux (très faible quantité d'échantillon, etc...).

Pour les études qui vont suivre nous avons utilisé la balance à ressort spiral (Mac Bain). L'adsorbat employé est de l'argon spectroscopiquement pur.

Comme nous travaillons à la température de l'azote liquide, nous avons pris la précaution d'intercaler sur le circuit entre l'échantillon E et le manomètre à mercure M un piège P refroidi à l'air liquide qui sert à condenser les vapeurs de mercure avant qu'elles n'atteignent le corps poreux. Le robinet R sert à effectuer l'introduction du gaz. Une autre précaution indispensable consiste à suspendre le matériau à un long fil de verre de façon à maintenir le ressort en dehors de la zone refroidie.

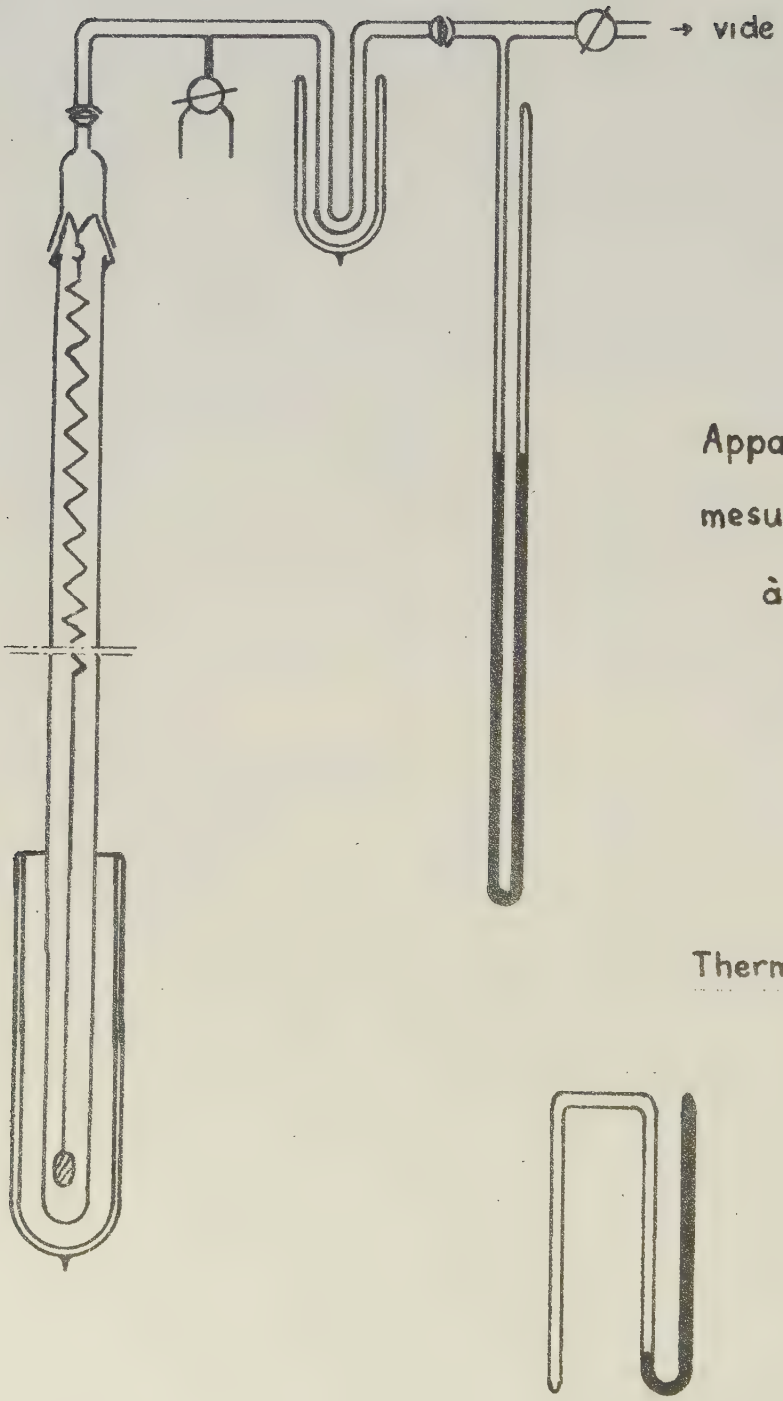
RESULTATS

Nous avons mesuré les surfaces spécifiques des divers matériaux qui seront utilisés au cours des diverses phases de notre étude.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (1). Les plus intéressants sont reproduits sur les figures (3), (4), (2).

M a t é r i a u	S spécifique m^2/g
Téflon fig. 3	13,5 et 15
Membran filter (ester cellulosique)	6,3
Alumine frittée à chaud	6
Alumine fortement comprimée	15
Alumine modérément comprimée	20
Nickel désorbé à temp. ambiante fig. 4	5,7
Nickel désorbé à 200° C fig. 5	6,1

Tableau 1



Appareillage pour mesures de surface à l'argon

Thermomètre à argo

Fig 1

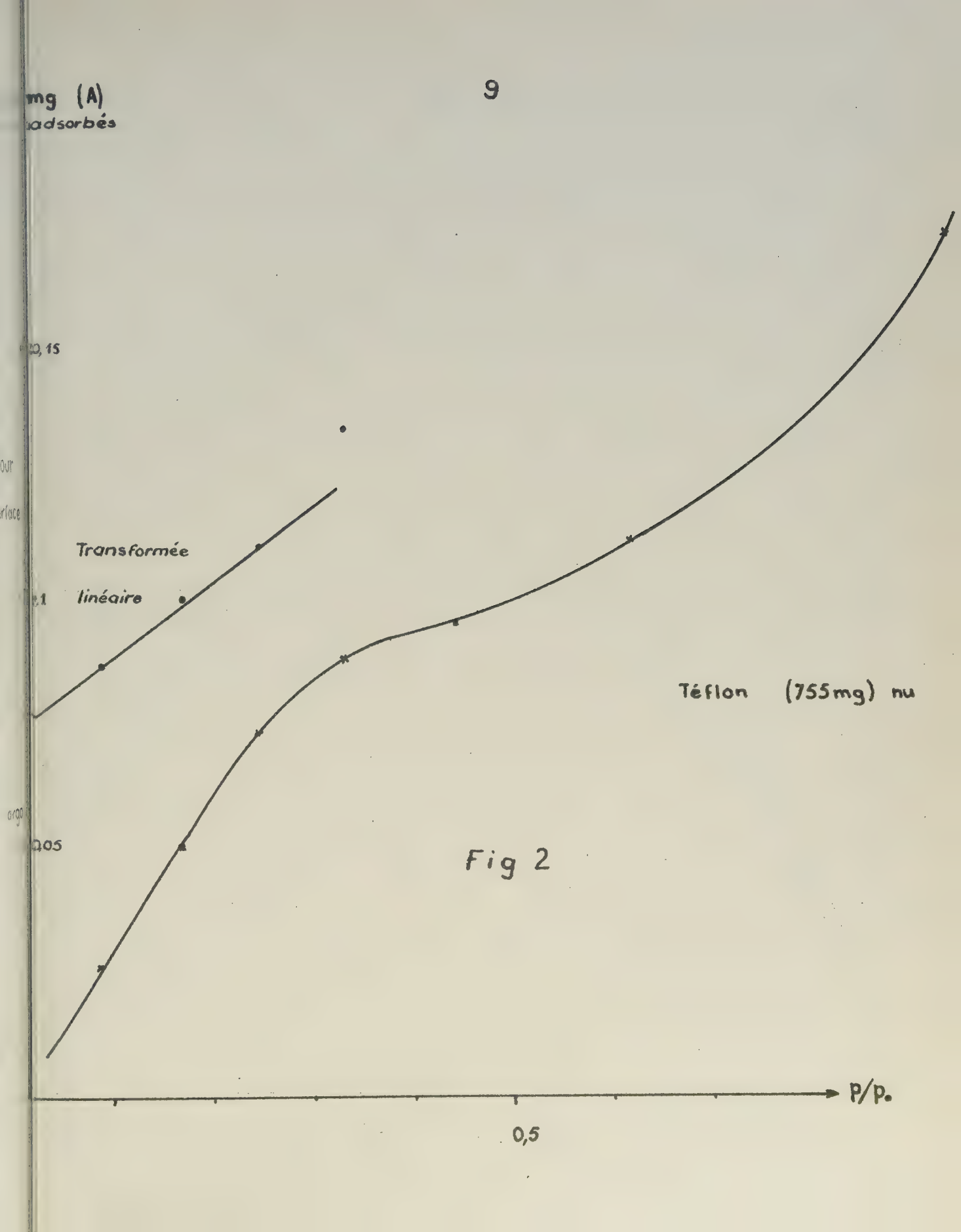

mg (A)
adsorbés
0,15
0,1
0,05
Transformée
linéaire
Téflon (755mg) nu
P/p.
0,5

Fig 2

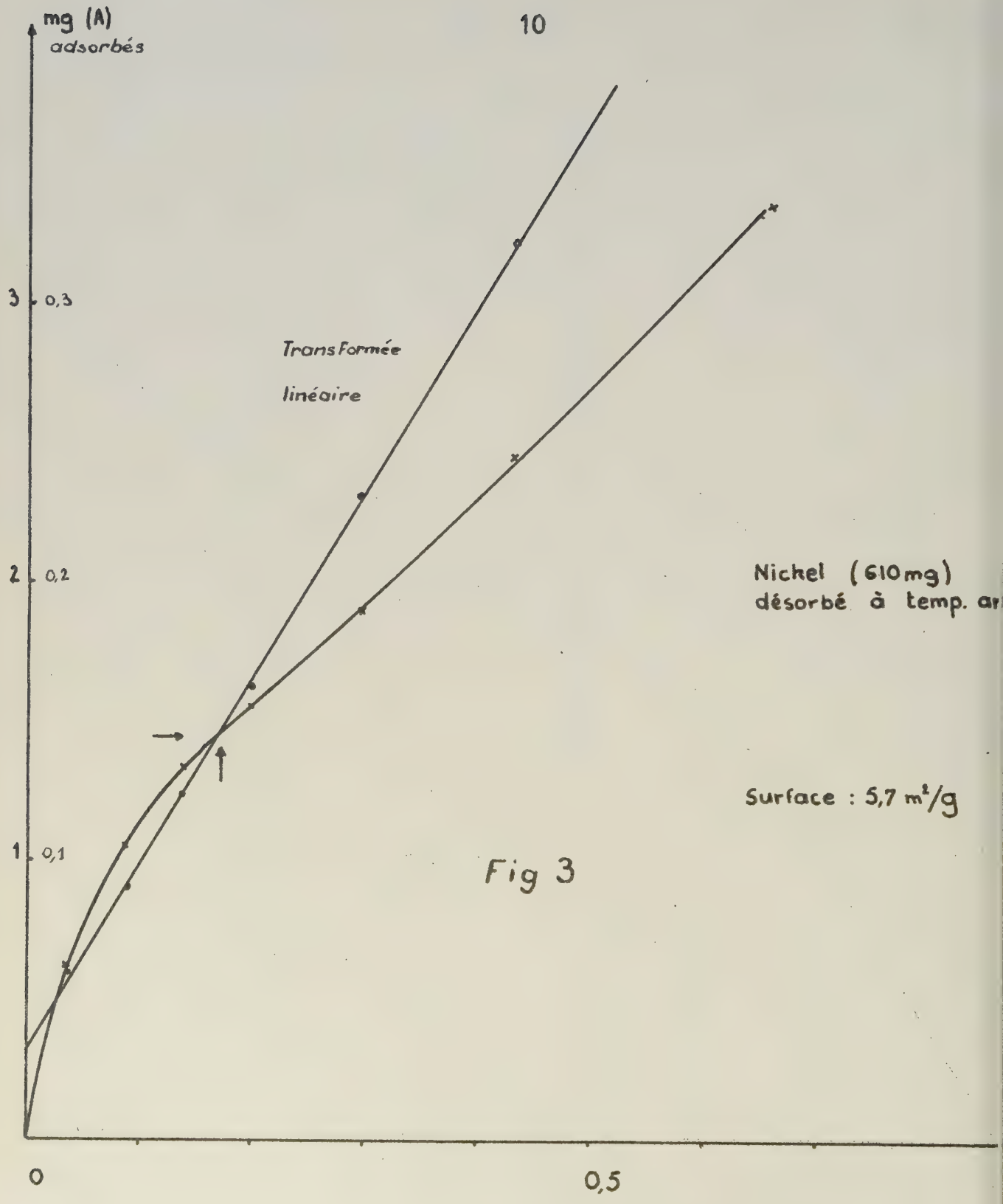
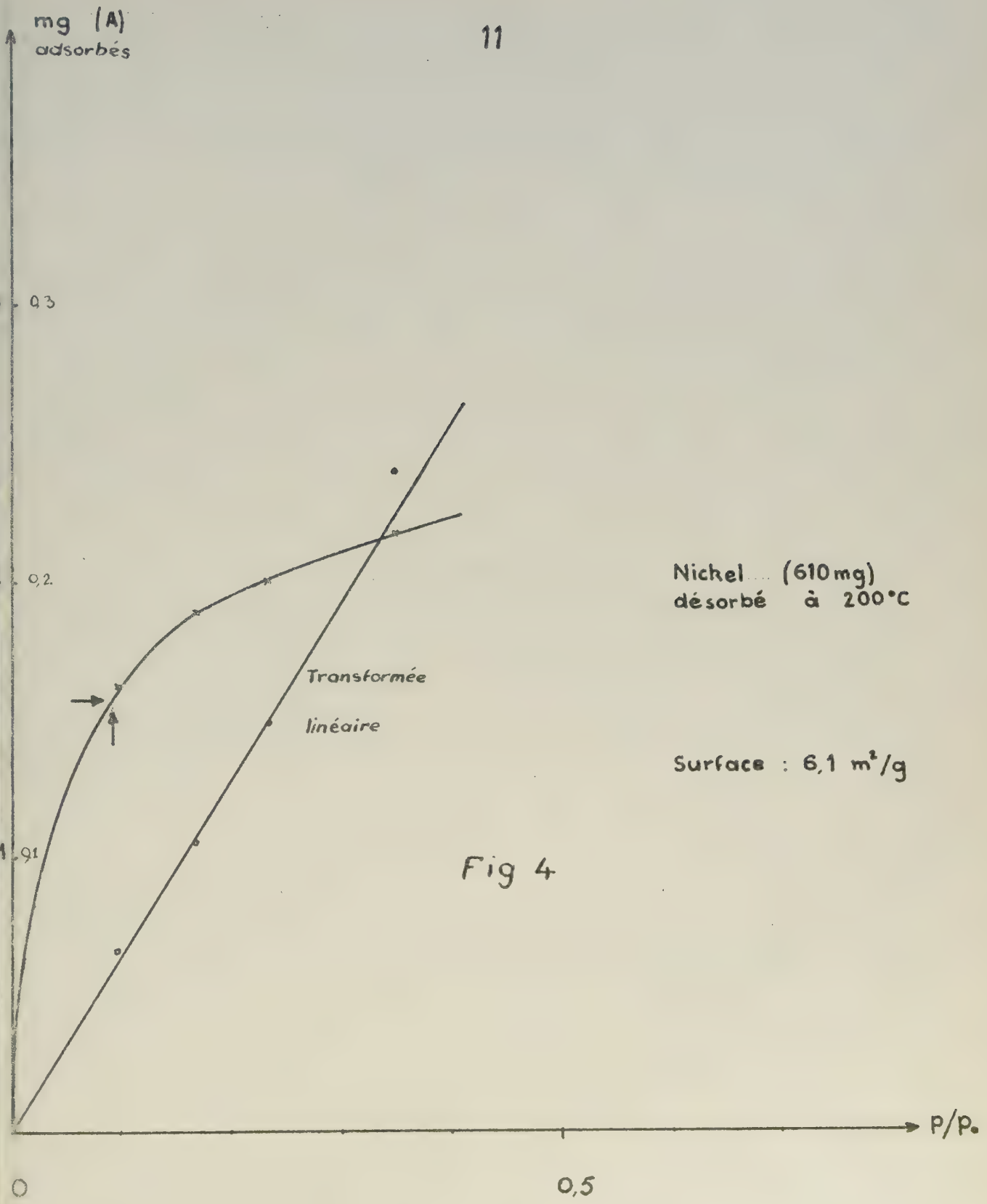

mg (A)
adsorbés
3
0,3
2
0,2
1
0,1
0
0,5
Transformée
linéaire
Nickel (610mg)
désorbé à temp. ar
Surface : 5,7 m²/g

Fig 3



Nichel (610 mg)
désorbé à 200°C

Surface : 6,1 m²/g

Fig 4

La détermination des surfaces spécifiques a été effectuée à l'aide d'échantillons dont l'épaisseur variait de 0,2 mm environ (esters cellulosiques) à 0,5 mm environ (téflon).

Dans le cas du téflon, l'énergie d'adsorption de la premièr couche est faible on trouve en effet :

$$c = e^{(E_L - E_1) / R T} = 4$$

Nous avons obtenu la valeur de 15 m^2/g sur une pastille téf calandrée sans grille et 13,5 m^2/g sur une pastille téflon calandr sur grille (59) dont nous avions enlevé la grille par attaque chim que avec HCl dilué.

Dans les deux cas, la monocouche est complète pour p/p_o = 0

La transformée linéaire ne passant pas par l'origine, la pr cision de la détermination de la surface est moins bonne que pour les matériaux satisfaisant à cette condition.

Utilisation de cette caractéristique

La mesure de la surface spécifique d'un corps poreux est particulièrement intéressante si l'on se place dans des conditions telles que l'écoulement puisse pour une certaine part se faire à l condensé bidimensionnel. C'est ce que l'on appelle le débit de surf ou débit de diffusion superficielle ou encore débit en phase adsor qui ne dépend que des surfaces mises en jeu et qui, en ce sens, se distingue du débit lamellaire et du débit moléculaire. Nous rev drons plus loin sur ces distinctions.

De toute manière, la comparaison d'une surface développée e d'une caractéritique de débit est une première approche dans la connaissance de la texture du solide poreux.

II - ETUDE DE LA POROSITE

Deux grands types de détermination sont utilisés :

- déplacement capillaire,
- expansion des gaz.

II/1 Méthodes de déplacement capillaire

a) Déplacement d'un fluide par un autre fluide

Supposons qu'un fluide (1) imprègne totalement le corps poreux. Pour le remplacer par un fluide (2) non miscible au premier, il est nécessaire d'exercer une certaine pression (19).

Cette pression nécessaire pour effectuer le déplacement s'oppose à la pression capillaire p_c qui s'exerce à l'interface liquide-liquide.

On peut écrire :

$$p_c = p \text{ (fluide 1)} - p \text{ (fluide 2)} \quad (1)$$

Cette relation exprime la pression capillaire pour un taux de remplissage donné. Il est à noter que le phénomène de pression capillaire peut aussi présenter de l'hystéresis (24).

Si dans un corps de saturation S, la surface des pores est Σ et l'énergie libre F, pour un état de saturation infiniment voisin, la surface des pores est $\Sigma + d\Sigma$ et l'énergie libre $F + dF$.

La tension interfaciale γ_{12} entre les fluides (1) et (2) s'écrit :

$$\gamma_{12} = \frac{dF}{d\Sigma} \quad (2)$$

La différence d'énergie libre entre les deux états de saturation S_1 et S_2 dans le milieu est :

$$\Delta F = \int_{S_1}^{S_2} P_s \, ds \quad (3)$$

$$\text{d'où } \Sigma_1 - \Sigma_2 = \int_{S_1}^{S_2} p_c \cdot ds/\gamma_{12} \quad (4)$$

b) Déplacement d'un fluide par sa vapeur

La pression capillaire dépend de la nature des deux fluid
en présence.

La relation entre la pression capillaire et l'état de sat
tion S s'écrit dans le cas général :

$$S = \int_0^{\infty} \alpha_d \, d_d \qquad (5)$$

α_d = nombre de pores de diamètre hydraulique d.

Dans le cas de pores non circulaires, la loi de Laplace p
d'exprimer p_c.

$$p_c = \sigma_{12} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \frac{\sigma}{d} \qquad (6)$$

R_1, R_2 : rayons de courbure principaux du menisque.

d : rayon hydraulique défini par le rapport.

$$\frac{\text{volume de pore}}{\text{surface de pore}}$$

CARMAN (28) donne un tableau des valeurs de d en fonction
la géométrie du pore

Section du pore	1/d
Cercle	2/r
Plaques parallèles	1/b
Rectangle	1/a+1/b
Triangle équilatéral	$2/r_i$
Carré	$2/r_i$

Nous voyons que nous pouvons en première approximation écrire

$$\frac{1}{d} = \frac{2}{r}$$

Donc :

$$p_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \qquad (7)$$

Connaissant γ et cos θ (que nous pouvons dans le cas d'un fluide non mouillant supposer égal à l'unité) la répartition de pore se déduit de la courbe de remplissage . $\Delta V = f(P)$

ΔV volume déplacé pour une variation de pression ΔP.

Puisque $\Delta V = K \Delta S$

A partir de ces considérations théoriques nous pouvons mettre en oeuvre deux techniques expérimentales :

- l'une utilisant le mercure,
- l'autre les agents mouillants.

II/1 - 1 Méthode au mercure

Elle a été développée théoriquement par WASHBURN (19), puis appliquée par HENDERSON, RIDGWAY et ROSS (21) etc....

Elle fut définitivement mise au point grâce aux travaux de RITTER et DRAKE (22) et surtout de PURCELL (23). Deux types d'appareils sont proposés :

- à ballast de gaz haute pression et à ajustement de niveau (figure 5).
- à remplissage total (figure 6).

Dans le premier type on réalise un ajustement du niveau en utilisant la contre-pression de gaz et l'on peut à tout instant faire cesser l'action du mercure. Dans le second type, on mesure la quantité de mercure ayant pénétré le corps poreux par comparaison avec une courbe de compressibilité du mercure.

Ces appareils très pratiques pour l'étude des corps poreux, sont peu adaptés aux corps microporeux. En effet, pour faire pénétrer le mercure dans des pores d'une centaine d'Angströms, il faut exercer une pression de plus de 1000 atm/cm^2.

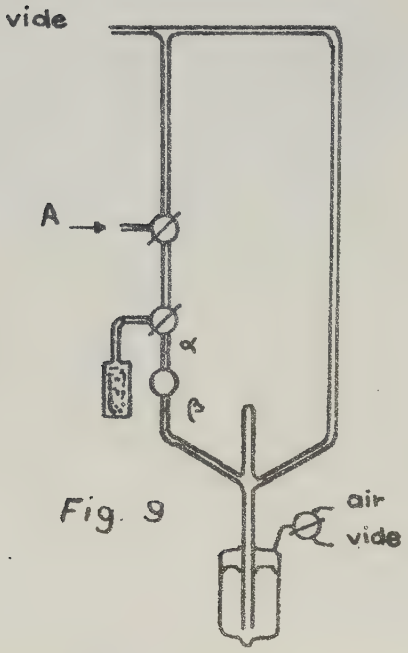
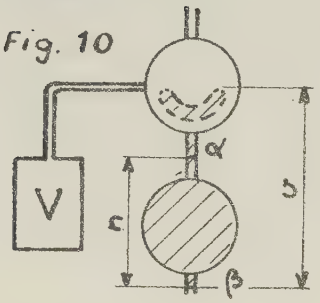


Fig. 9

détail

Fig. 10



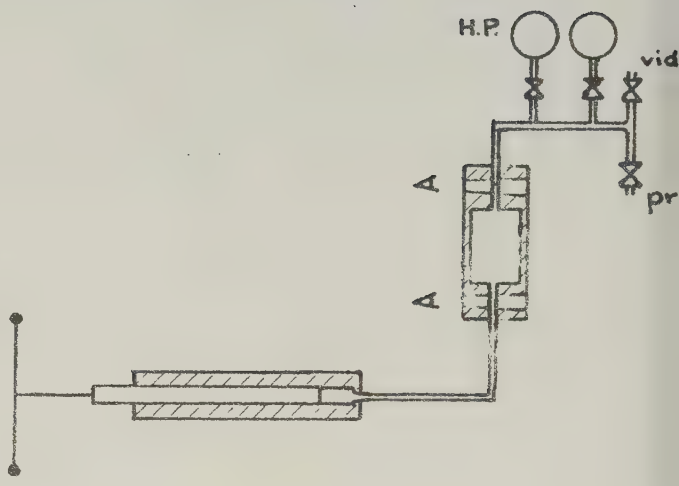


Fig 5

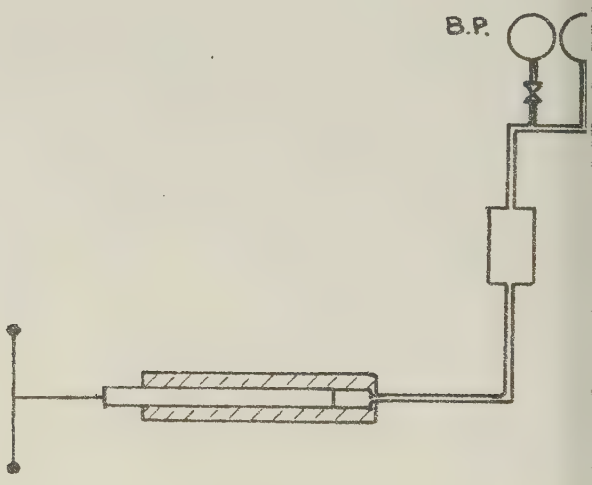


Fig 6

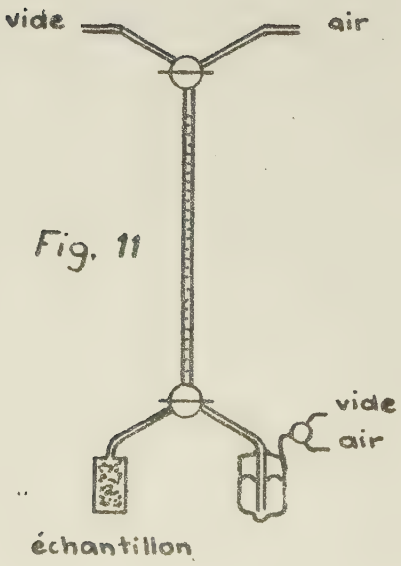
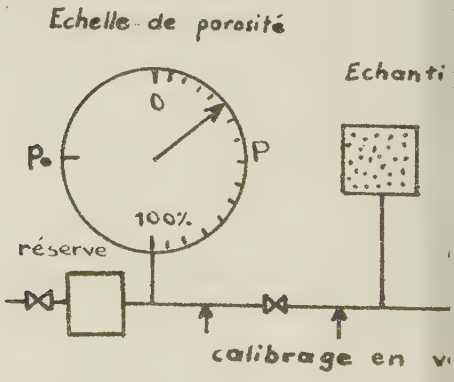


Fig. 11



Les erreurs dues à l'appareillage deviennent parfois trop importantes quand les quantités d'échantillons que l'on teste sont trop faibles comme c'est le cas dans les études qui suivent.

II/1 - 2 Méthode aux agents mouillants

Le fluide imprégnateur mouille totalement le corps poreux. Le fluide de remplacement est de l'air (24).

Si l'on connaît la tension superficielle γ du fluide mouillant et l'angle de raccordement du ménisque sur le matériau, nous pouvons déduire la répartition de pore de la courbe.

$$s = f(p_c) \qquad (1)$$

s : saturation, remplissage.

LEVERETT (25) emploie une fonction J utilisable concurremment à la formule (1). Cette fonction J fait intervenir la porosité ξ et la perméabilité k du milieu :

$$J = \frac{p_c}{\gamma} \cdot \left[\frac{k}{\xi}\right]^{\frac{1}{2}} = J(s)$$

Il peut exister une hystérésis fonction de la texture poreuse du milieu.

Remarque :

Pour étudier des structures poreuses, il faut utiliser des pressions de plusieurs atm/cm^2.

Cette méthode nous a rendu de très grands services dans l'étude des défauts de nos filtres microporeux.

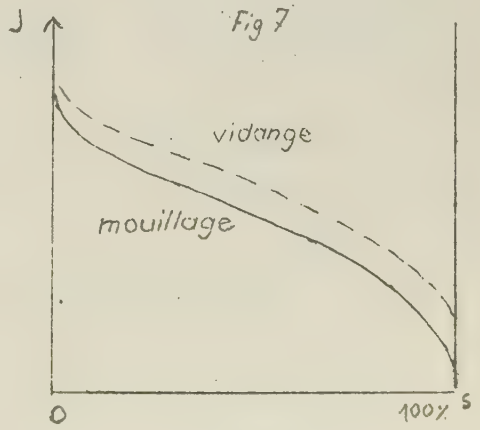


Fig 7

II/2 Méthode d'expansion des gaz

On mesure le volume de pore par détente de gaz. Un tel système peut alors facilement être étalonné et gradué directement en porosité.

II/2 - 1 Appareil de type BEESON fig. 8 (26)

Ces appareils, gradués directement en porosité ne sont utilisables que si l'échantillon a toujours le même volume extérieur et le porte-échantillon le même volume intérieur. Ils sont étalonnés à l'aide d'un corps compact de même volume extérieur que l'échantillon à étudier. Pour mesurer la porosité, on détend le gaz de la réserve (toujours à la pression p_o) dans la partie mesure . On lit directement les porosités sur l'échelle graduée. Cette méthode ne s'applique pas aux corps microporeux car nos échantillons ont toujours un très faible volume apparent et des formes irrégulières.

II/2 - 2 Méthodes densimétriques

La détermination se fait en deux étapes :

- mesure du volume de la phase solide,
- " " " apparent du corps poreux.

II/2 - 2 - 1 Evaluation du volume de la phase solide

Nous avons expérimenté avec l'appareil représenté dans les figures 9 et 10 le gaz d'expansion étant de l'argon (62).

Après désorption sous vide poussé, on introduit l'argon jusqu'au repère β (volume v pression p_1). On détend ensuite dans le volume V et l'on note la pression p_2 quand le niveau du mercure affleure en β. On comprime enfin jusqu'au repère α pression p_3.

Nous pouvons écrire :

$$p_1 v = p_2 (v+V) = p_3 (v+V-n)$$

d'où :

$$V = n \cdot \frac{p_3}{p_1} \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_3 - p_2}$$

Connaissant le volume n compris entre les repères α et β, il nous est facile de déterminer le volume V. En effectuant deux séries de mesures avec, et sans échantillon , nous obtenons le volume réellement occupé par la phase solide.

II/2 - 2 - 2 Evaluation du volume apparent.

L'appareil utilisé est celui représenté dans la figure 11 (63).

Deux séries de mesures sont nécessaires pour obtenir le volume apparent du matériau.

L'un est effectué avec, l'autre sans échantillon.

Après avoir fait le vide dans l'appareil, on ferme le circuit pour isoler le porte-échantillon. On remplit de mercure la colonne graduée jusqu'au repère 0, puis on introduit le mercure dans le porte-échantillon.

On laisse entrer l'air dans la partie supérieure de l'appareil, de façon à rendre négligeable l'influence des petites bulles d'air emprisonnées dans le mercure.

II/2 - 2 - 3 Porosité

La porosité, définie comme étant le rapport du volume des pores au volume apparent de l'échantillon, est donc égale à :

$$P = \frac{V_{app.} - V_{mat.}}{V_{app.}} \cdot 100 \text{ pour cent.}$$

Résultats

Etant donné les faibles quantités de matière utilisées, la méthode densimétrique est la mieux adaptée à la détermination des porosités.

Nous avons obtenu une porosité de :

52 % sur une alumine frittée à haute température,

57 % sur un nickel comprimé,

29,5 % sur un téflon armé de grille métallique
soit une porosité de 37,5 % sur
téflon pur.,

53 % sur une alumine comprimée à froid.

Le type d'assemblage concordant le mieux avec ces porosités est le système cubique simple pour les alumines et le nickel, bien que théoriquement ce système ne soit pas stable.

Le cas du téflon est très à part, les granules élémentaires plastiques, ne peuvent être considérées comme sphériques. Après c sion, elles se déforment pour tendre à un compactage maximum.

III - ECOULEMENT D'UN GAZ DANS UN MILIEU MICROPOREUX

III-1 Lois générales

L'écoulement d'un gaz à travers des capillaires ou des corps poreux, peut approximativement être représenté par diverses équations classiques, à la condition formelle que cet écoulement ne soit pas perturbé par l'un des phénomènes suivants :

- adsorption du gaz sur les parois des pores,
- échange énergétique entre molécules de gaz et matériau poreux.

Ceci revient à dire qu'il est nécessaire pour que les lois générales s'appliquent, que la réflexion des molécules, sur les parois des capillaires élémentaires, soit immédiate et sans échange d'énergie.

Les équations empiriques, ou théoriques, les plus couramment proposées pour représenter aussi exactement que possible l'écoulement des fluides dans les capillaires, sont celles de DARCY (1), POISEUILLE, KOZENY (28), ADZUMI (2)..., celles de CARMAN (3), modifiée par ARNELL (4), étant plus particulièrement adaptée aux corps poreux.

En fait l'équation d'ADZUMI fait une synthèse simple de toutes les autres. Cet auteur explicite le débit en fonction du rayon r et de la longueur l des capillaires lorsque le rapport l/r est supérieur à l'unité.

Pour un capillaire unique on a :

$$K = \frac{G}{\Delta p} = \frac{\pi r^4}{8 \eta RT} \cdot \bar{p} + \frac{4\gamma}{3} \cdot \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{2\pi}{MRT}} \qquad (1)$$

G = débit exprimé en moles par seconde,

Δp = différence de pression entre les extrémités du capillaire (en baryes),

$K = \frac{G}{\Delta p}$ = perméabilité,

r = rayon du capillaire,

l = longueur du capillaire,

η = viscosité du fluide,

$\bar{p}$ = pression moyenne = $\frac{1}{2}$ (pression amont + pression aval),

M = masse moléculaire du fluide,

R = constante des gaz parfaits,

γ = facteur correctif empirique, en général fonction de la ... sion. Ce facteur est généralement considéré comme une c... tante de valeur très voisine de l'unité.

Le premier terme de l'équation (1), caractérise le débit ... laire, visqueux ou de POISEUILLE, le deuxième, le débit de diffus... moléculaire ou de KNUDSEN.

Cas d'une association de capillaires

III-1-1 Capillaires associés en parallèle

Pour les n capillaires, la pression moyenne est la même, a... que la différence de pression. Le débit de l'ensemble des capilla... est égal à la somme des débits partiels :

$$K = \frac{\sum G_i}{\Delta p} = \frac{\pi}{8\eta RT}\,\bar{p}\sum_{i=1}^{n}\frac{r_i^4}{l_i} + \frac{4\gamma}{3}\sqrt{\frac{2\pi}{MRT}}\sum_{i=1}^{n}\frac{r_i^3}{l_i} \quad (...$$

L'ensemble des n capillaires ainsi associés est équivalent ... capillaire unique de rayon de pore égal à R et de longueur L tel

$$\frac{R^4}{L} = \sum_{i=1}^{n}\frac{r_i^4}{l_i} \quad \text{et} \quad \frac{R^3}{L} = \sum_{i=1}^{n}\frac{r_i^3}{l_i}$$

Si les n capillaires sont tous identiques, cette équation s... simplifie et devient :

$$K' = \frac{\pi}{8\eta RT}\,\bar{p}\,\frac{n \cdot r^4}{l} + \frac{4\gamma}{3}\sqrt{\frac{2\pi}{MRT}} \cdot \frac{n \cdot r^3}{l} \quad (...$$

III-1-2 Capillaires associés en série

Considérons m capillaires groupés en série de façon à forme... un capillaire unique. Les pertes de charge s'ajoutent les unes au... autres.

On a :

$$\Delta p = \sum_{j=1}^{m} \Delta p_j \qquad (a)$$

Si la différence de pression aux bornes du capillaire unique est suffisamment faible, nous pourrons admettre que tous les capillaires élémentaires sont soumis à la même pression moyenne $\overline{p}$.

Nous pouvons donc écrire (équation de continuité) :

$$\begin{cases} G = K_1 \cdot \Delta p_1 \\ G = K_2 \cdot \Delta p_2 \\ \vdots \\ G = K_m \cdot \Delta p_m \end{cases} \qquad (b)$$

Soit :

$$\begin{cases} \Delta p_1 = G/K_1 \\ \Delta p_2 = G/K_2 \\ \vdots \\ \Delta p_m = G/K_m \end{cases} \qquad (c)$$

En prenant les différentes valeurs de p_j dans l'équation (c), et en les portant dans (a), il vient :

$$\Delta p = \sum_{j=1}^{m} \frac{G}{K_j} = G \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{K_j}$$

La perméabilité du capillaire unique est donc :

$$K = \frac{G}{\Delta p} \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{K_j} \qquad (d)$$

En effectuant les calculs et en négligeant les termes trop faibles devant les autres, ADZUMI arrive à la formule :

$$K = A\,\bar{p}\;\frac{1}{\sum_{j=1}^{m}\frac{l_j}{r_j^4}} + B\;\frac{1}{\sum_{j=1}^{m}\frac{l_j}{r_j^3}} \qquad (e)$$

L'ensemble des m capillaires ainsi associés est équivaler un capillaire unique (R,L) tel que

$$K = A\,\bar{p}\;\cdot\;\frac{1}{\frac{L}{R^4}} + B\;\frac{1}{\frac{L}{R^3}}$$

Nous appelons I et J respectivement les expressions :

$$I = \frac{L}{R^4} = \sum_{j=1}^{m}\frac{l_j}{r_j^4} \quad \text{et} \quad J = \frac{L}{R^3} = \sum_{j=1}^{m}\frac{l_j}{r_j^3}$$

La perméabilité est donc encore une fonction linéaire de l sion moyenne.

Il est à remarquer que le capillaire ayant les plus faible leurs de r^3/l et r^4/l (c'est-à-dire le capillaire créant la plus f perte de charge) conditionne à lui seul le débit de l'ensemble.

Si les m capillaires sont identiques, la formule (e) se si fie. On a :

$$K = A\,\bar{p}\;\cdot\;\frac{r^4}{n\,l} + B\;\cdot\;\frac{r^3}{n\,l} = A\,\bar{p}\;\cdot\;\frac{r^4}{L} + B\;\cdot\;\frac{r^3}{L} \qquad (f)$$

Le capillaire unique résultant a pour longueur la somme de longueurs des m capillaires élémentaires.

III - I - 3 Association complexe de capillaires

Ce problème a été traité par ADZUMI dans le cas de quatre capillaires associés deux à deux. Moyennant certaines approximatio il propose la relation générale suivante (2)

$$K = A\,\bar{p}\;\cdot\;\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\sum_{j=1}^{m}\frac{l_j}{r_j^4}} + B\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\sum_{j=1}^{m}\frac{l_j}{r_j^3}} \qquad (g)$$

dans laquelle A et B sont des constantes dépendant de la nature d

fluide.

III - 1 - 4 Corps poreux

Un corps poreux devrait être assimilé à un ensemble complexe de capillaires élémentaires. Cette assimilation serait quand même trop difficilement utilisable.

Aussi, est-il généralement comparé à un ensemble de n capillaires identiques de longueur égale à l'épaisseur de la membrane, groupés en parallèle.

L'équation (2') caractérise alors le comportement du corps poreux. On a :

$$K = A\,\bar{p}\,\frac{n \cdot r^4}{L} + B \cdot \frac{n \cdot r^3}{L} = C\,\bar{p}\,\frac{R^4}{L} + D\,\frac{R^3}{L} = E\,\bar{p} + F$$

On peut alors facilement déterminer un rayon moyen R égal à un coefficient calculable près au rapport E/F.

Les paramètres E et F se déterminent facilement à partir de la droite :

$K = f(p)$

Le rapport ainsi défini, s'écrit :

$$R = \frac{\sum r_i^4 / l_i}{\sum r_i^3 / l_i} = \frac{\sum r_i^4}{\sum r_i^3}$$

puisque tous les capillaires ont la même longueur par hypothèse.

Le rayon moyen ainsi défini est cependant toujours supérieur ou au plus égal à la moyenne arithmétique des rayons

$$R = \frac{\sum r_i^4}{\sum r_i^3} \geqslant r_n = \frac{\sum r_i}{n}$$

Une remarque s'impose dans le cas des lits de grains :

les valeurs de r^4/l et de r^3/l correspondant aux strictions sont nettement plus faibles que celles du reste du pore, ce seront

donc les strictions qui vont régir la perméabilité de l'ensemble.

Pour chacun des pores présent dans le lit de grains, le r moyen est donné par la relation :

$$r = \frac{\sum l_i / r_i^3}{\sum l_i / r_i^4}$$

En effet, dans un même pore, les capillaires élémentaires sont placés en série, le corps poreux étant finalement constitué une association en parallèle de ces capillaires primaires.

Le coefficient de glissement σ présent dans l'équation (1 été l'objet de nombreuses recherches. Il a été introduit par HELM (50), justifié par KUNDT et WARBURG (51), déterminé par MAXWELL (MILLIKAN (53), KENNARD (54), HIBY et [illegible]EL (55), SMOLUCHOVSKI (56) CLAUSING (57)... Ces auteurs donnent des définitions peu différen quant à leurs résultats numériques au cours d'applications.

Des travaux importants sur "la zone de transition" furent entrepris par POLLARD et PRESENT (43).

Il en résulte que, dans la pratique, on peut considérer un corps poreux comme constitué d'un grand nombre de capillaires tiques groupés en parallèle. La perméabilité de chacun de ces cap res unitaires est :

$$k = \frac{\pi \bar{r}^4}{8 \eta R T l} \bar{p} + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{M R T}} \frac{\bar{r}^3}{l}$$

III - 2 Ecarts aux lois générales

Si nous nous en tenions aux équations simples, la courbe $K = f(p)$ devrait être une droite dont l'ordonnée à l'origine ser égale au débit limite (débit limite de KNUDSEN en r^3) et dont la pente représenterait l'influence du débit lamellaire (ou débit de POISEUILLE en r^4).

Cependant KNUDSEN a montré que cette façon simple de traduire les faits, ne pouvait être considérée comme valable que lorsque le nombre de Reynolds R = V . d / g caractérisant le flux était suffisamment grand. Par contre, la validité de ces mêmes équations est moins bonne lorsque l'on atteint des pressions telles que le libre parcours moyen des molécules du gaz devient de l'ordre de grandeur de la dimension des pores.

Rappelons les conditions d'établissement des équations elles-mêmes :

- adsorption du gaz, ou de la vapeur, supposée nulle.
- réflexion élastique des molécules sur les parois des pores.
- pas d'échange énergétique entre parois et molécules du gaz.

Nous allons essayer d'analyser les résultats relatifs à ces conditions de validité publiés par quelques auteurs.

Adsorption

En nous reportant aux travaux de BARRER et STRACHAN (32) il semble que le phénomène d'adsorption intervienne toujours même avec l'hélium habituellement employé pour les mesures de précision.

Or, l'hélium est pourtant considéré à plusieurs titres, comme le gaz le plus proche de l'état parfait :

- son point d'ébullition est de quelques degrés Kelvin,
- sa couche électronique est saturée,
- il n'est pas associé à l'état gazeux,
- c'est l'une des plus petites molécules.

Lorsque la pression moyenne est de l'ordre de quelques centimètres, on trouve encore une contribution due à l'adsorption sur les parois des capillaires (les mesures étant effectuées à la température ambiante).

On peut calculer le nombre de molécules adsorbées sur les parois à l'aide de la formule : (58)

$$q = \frac{N \cdot p}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot \frac{h}{k\,T} \left(e^{Q/RT} - 1\right) \cdot S$$

S : surface spécifique,

k : constante de Boltzman = R/N,

h : constante de Planck,

p : pression du gaz.

KAMMERMEYER et RUTZ (33) introduisirent également dans leu résultats sur l'écoulement d'hélium des corrections importantes du aux rétentions moléculaires par les parois.

Il est évident que, dans le cas d'un gaz quelconque, les e d'adsorption risquent d'être nettement plus marqués que pour l'arg ou l'hélium.

Ainsi, à tous les types de débit envisagés jusqu'ici, il s souvent nécessaire d'adjoindre un débit bidimentionnel de surface à l'existence d'un gradient de concentration dans la paroi poreuse (46), (47).

Anisotropie

Le problème de l'écoulement de gaz dans les milieux microp reux est souvent rendu difficile par l'anisotropie de ceux-ci.

Cette influence a été étudiée par différents chercheurs pa lesquels : JOHNSON (34), SCHEIDEGGER (24)...

On doit généralement associer à un milieu poreux un ellip de perméabilité, diagramme polaire de la figure (12).

Ceci revient à dire que la perméabilité d'un tel matériau fonction de la direction des filets de courant.

Ainsi, le milieu poreux se distingue nettement de l'image que, simple d'un assemblage de capillaires homogènes. HOUPERT (35) considère cette assimilation comme inadmissible.

Théorie de BAKANOV et DERIAGUINE

Les développements mathématiques concernant la théorie de diffusion gazeuse de CHAPMAN, furent repris et adaptés aux corps p par DERIAGUINE et BAKANOV (11), (12).

Ces auteurs considèrent que le problème de l'écoulement d' fluide dans un milieu poreux est analogue au problème de la diffus mutuelle de deux gaz dont l'un :

serait constitué d'un assemblage de très grosses molécules

sphériques, de masse infinie, réparties au hasard dans l'espace et liées entre elles au moyen de petits bâtonnets de section infiniment mince,

l'autre gaz est constitué de petites molécules de masse et de dimensions finies.

Ils postulent la réflexion des molécules du gaz entre elles et sur les particules solides qui ne peuvent se heurter entre elles.

Les hypothèses structurales précédentes s'écartent beaucoup de la réalité -un corps poreux constitué de sphères solides éloignées les unes des autres n'existe pas- elles permettent cependant de calculer une courbe de perméabilité théorique présentant un minimum conformément aux résultats expérimentaux obtenus par de nombreux auteurs.

D'après ces auteurs, la baisse de perméabilité correspondant à ce minimum serait pour des milieux de porosité élevée (définis comme ci-dessus) d'environ 12 % de la perméabilité limite extrapolée à pression nulle.

Travaux effectués

Si de nombreux auteurs (8), (9), (10), ... ont effectivement obtenus des minima de perméabilité, il faut remarquer que l'importance de la baisse de perméabilité correspondante observée est essentiellement variable.

- assez prononcée dans les expériences de KNUDSEN et GAEDE, nettement plus accentuée que ne le laisse prévoir la théorie de BAKANOV dans certains travaux de GAEDE et de GROVE et FORD (minima atteignant parfois plus de 30 %).

- ce minimum n'est pas décelé par quelques auteurs.

Si certains résultats confirment, même d'une façon approchée les conclusions de la théorie de BAKANOV, d'autres, par contre, semblent difficilement interprétables à l'aide de celle-ci.

C'est ainsi que FLOOD, TOMLISON et LEGER (30) tracent une courbe moyenne en fonction de laquelle il paraît peu logique de faire abstraction de ces discontinuités. Le fluide mobile utilisé est de l'eau.

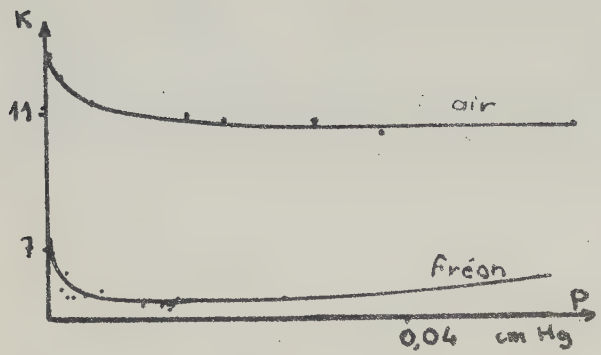


Fig 14

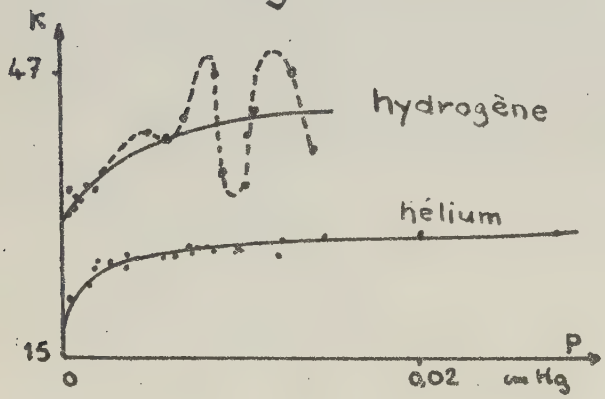


Fig 15

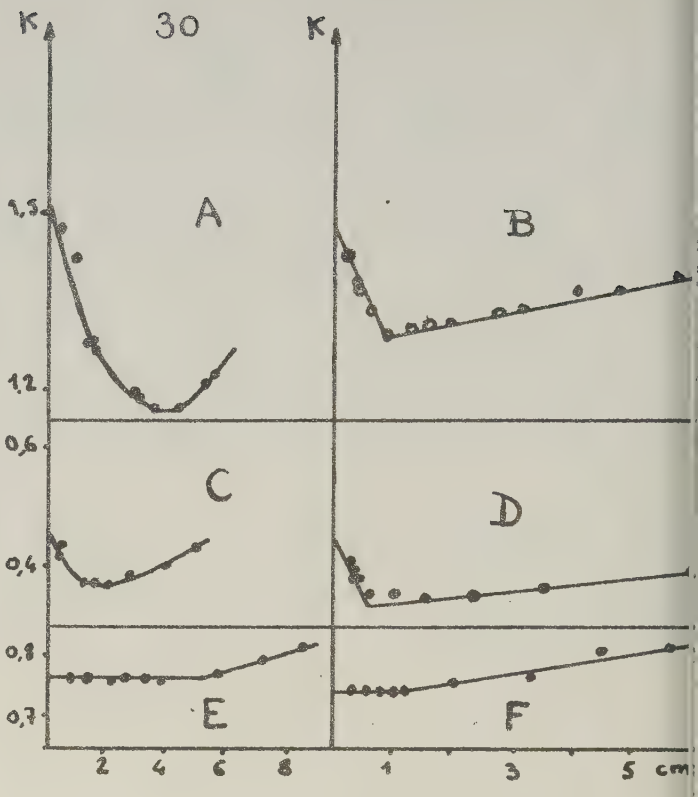


Fig 16

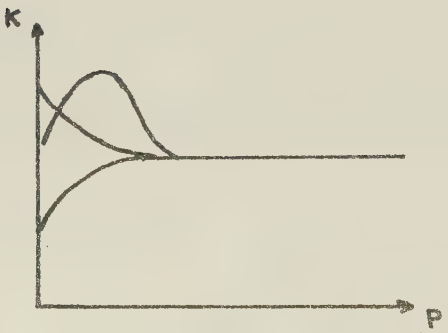


Fig 13

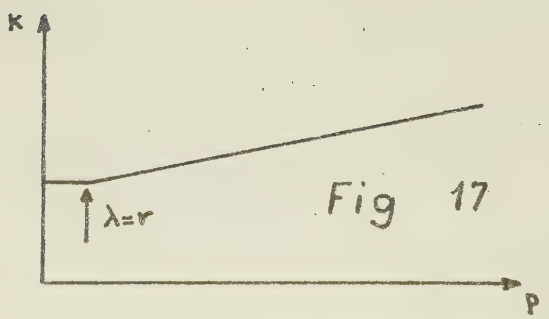


Fig 17

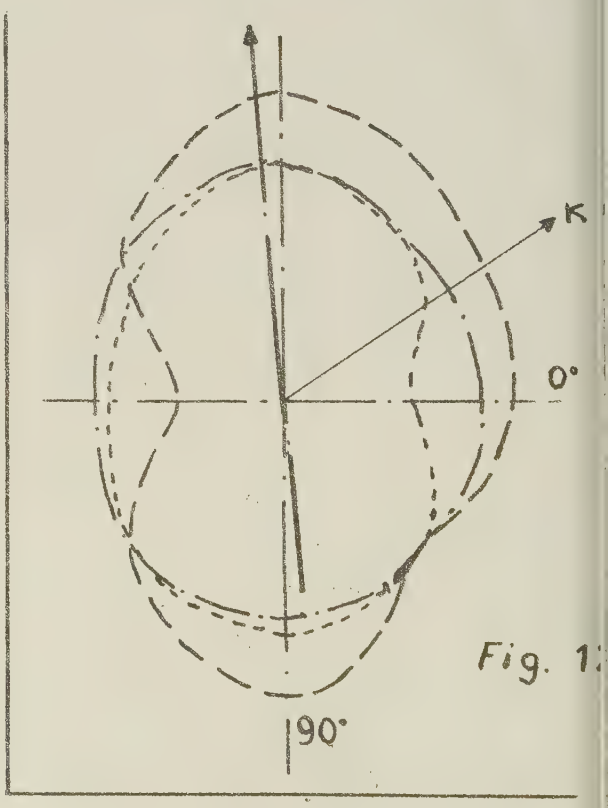


Fig. 1

Il est à remarquer que ces auteurs supposent une perméabilité nulle pour une pression nulle.

Les résultats de GILLILAND, BADDOUR et RUSSEL (37) sont plus éloignés encore des conclusions théoriques. Sur le même échantillon, ils trouvent tantôt une courbe concave vers l'axe des pressions, tantôt convexe ou présentant un maximum (figure 13) très marqué. Les valeurs des essais successifs se confondent pour des pressions élevées.

D'après GRUNBERG et NISSAN (38) la loi $K = G/\Delta p$ ne paraît pas devoir toujours être vérifiée, le fluide utilisé est de l'air.

Dans une étude comparative, MONROE et GAFFEE (39) utilisèrent successivement l'air, un fréon, l'hydrogène et l'hélium. Les courbes de perméabilité sont presque des droites pour les passages d'air et de fréon (fig. 14 et 15), les points expérimentaux étant très peu dispersés on constate la présence d'un minimum peu accusé. Dans le cas de l'hélium, les écarts des points expérimentaux par rapport à la courbe moyenne sont déjà plus importants, ils atteignent 7 %.

Dans le cas particulier de l'hydrogène, il est à peu près certain que la courbe moyenne tracée n'a pas de signification expérimentale.

WICKE et WOLLMER (40) mettent en évidence une "cassure" de la courbe de perméabilité, point d'intersection de deux droites expérimentales (figure 17).

GROVE et FORD (10) ont alternativement trouvé des minima très marqués et des courbes de perméabiltté à faible courbure (figure 16).

Les minima les plus accentués sont obtenus avec l'hélium, aussi bien dans le cas de la céramique que du carbone poreux.

Avec un échantillon de céramique, ils trouvent une baisse de 50 % ; avec un autre échantillon, ils ne constatent qu'une cassure de la courbe. Cette observation est valable pour le carbone.

En résumé, les travaux expérimentaux qui étayent dans une certaine mesure la théorie de BAKANOV par la présence d'un minimum de la courbe $K = f(p)$ ou d'un changement de pente, mettent en évidence la difficulté de relier le libre parcours moyen des molécules de gaø, le rayon de pore et le changement de régime de l'écoulement.

D'après les travaux de WICKE et WOLLMER le minimum correspond à λ,
" ceux de GROVE et KNUDSEN " " à λ,
7 à
GROVE sur le carbone trouve une valeur de λ,

La nature de la paroi semble jouer un rôle déterminant.

Pour certains auteurs, l'absence de minimum est en relatio
avec la grande dispersion des rayons de pores. Cette raison est i
quée par CARMAN et MALHERBE dans le cas de poudres.

Les conclusions de POLLARD et PRESENT (43) suggèrent que l
cas où la théorie de BAKANOV puisse s'appliquer directement est c
d'un assemblage de pores cylindriques droits de rayons équivalent
Comme cela n'est jamais le cas pour un corps poreux, il ne serai
donc pas possible, d'après leurs travaux, d'observer expérimentale
des dérogations à la variation linéaire de la perméabilité en fonc
de la pression moyenne.

Théorie de MAIDANICK

Cette théorie tient compte des effets de rétention molécula
des individualités du gaz sur les parois des pores.

A la notion habituelle de libre parcours moyen des molécule
de gaz, vient s'adjoindre la notion de libre parcours moyen de sur
pour les molécules se déplaçant à la surface des pores sous forme
bée.

L'équation exprimant la diffusion d'un gaz à travers un obs
s'écrit :

$$D_T = \overline{v}\,\lambda_e^m \left(3\left(1 + \frac{\lambda_e^m}{\lambda'_g} + \frac{\lambda_e^m}{\lambda_a}\right)^{-1} + K'\left(1 + e^{-p/p_o}\right) + C \cdot \overline{p}\right. \quad (M$$

avec λ_e^m = $m_{(f)}$ libre parcours moyen des molécules en accord av
effets de surface.

λ_a : constante dépendant de l'état de saturation de la su

C : constante de l'équation de POISEUILLE : $D = C \cdot \overline{p}$.

$\overline{p}$: pression moyenne du gaz.

p_o : pression correspondant à la monocouche.

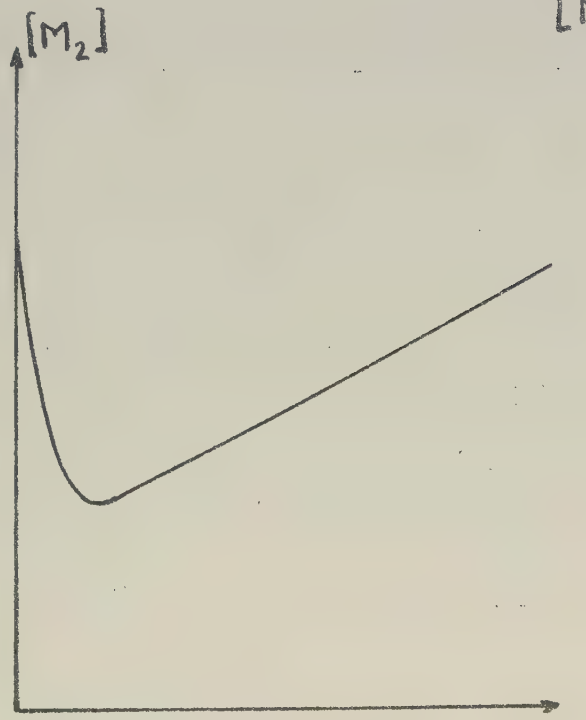


Fig 18

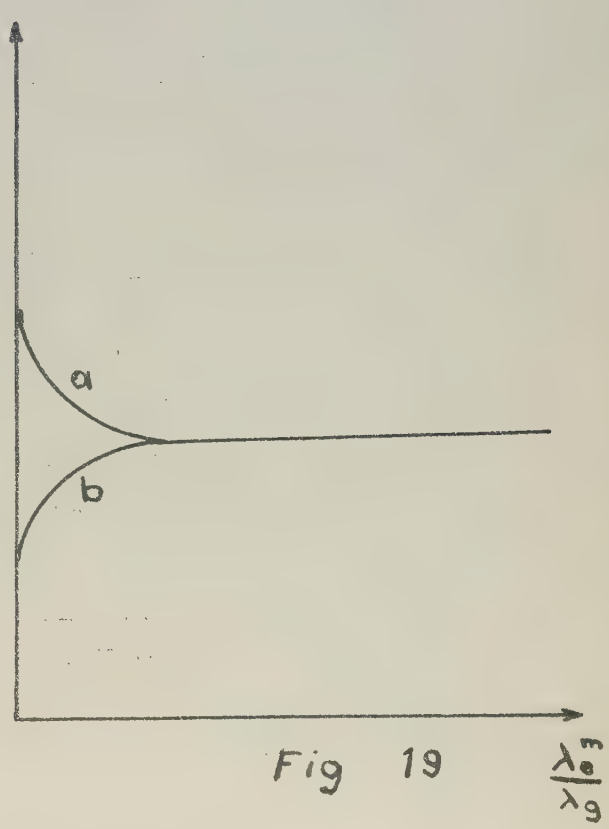


Fig 19

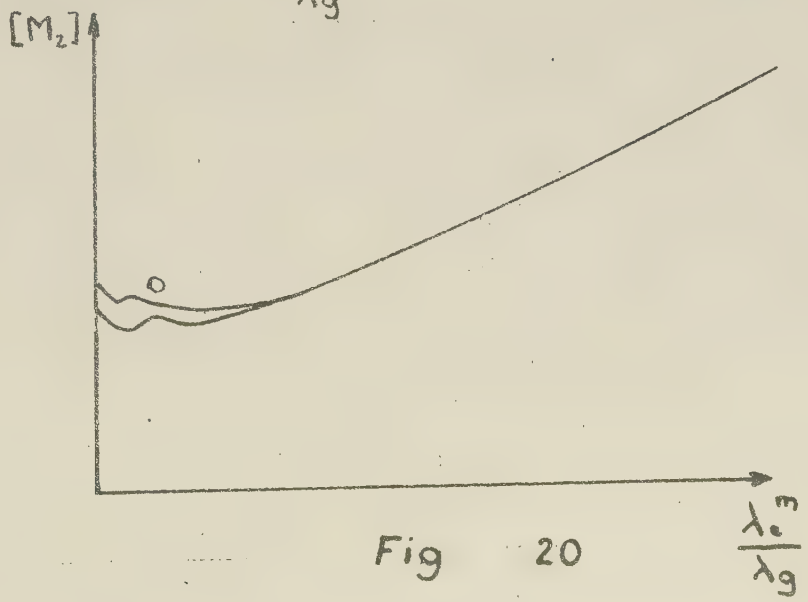


Fig 20

K' : constante sans dimensions.

λ_g : libre parcours moyen des molécules à la pression

λ'_g : facteur défini par l'équation :

$$\frac{1}{\lambda'_g} = \frac{1}{\lambda_g} + \frac{G}{\lambda^m}\left(e^{p/p_o} - 1\right) \qquad G : c^{te} \text{ sans dimensions}$$

λ^m : dimension linéaire caractéristique de l'échantillon

$\bar{v}$: vitesse thermique moyenne des molécules du gaz.

L'équation (M_1) est d'une manipulation délicate, aussi MAIDANICK a-t-il étudié les variations de celle-ci en la représ sous une forme réduite (M_2).

La conductance réduite s'écrit :

$$\frac{3\ D_T}{K'\ \bar{v}\ \lambda_e^m} = f\left(\frac{\lambda_e^m}{\lambda_g}\right) \qquad (M_2)$$

Avec :

$$\frac{3\ C\ \bar{p}}{K'\ \bar{v}\ \lambda_e^m} = \frac{\lambda_e^m}{10\lambda_g}$$

Les constantes G et K' ont respectivement comme valeur ne : 1 et 1/3, aussi la fonction de conductance réduite sera-t- étudiée autour de ces valeurs.

Pour les courbes représentatives, la valeur de : $\dfrac{p\lambda_g}{p_o\ \lambda_e^m}$ toujours comprise entre 10 et 50.

La courbe de la figure 18 est obtenue pour les valeurs vantes :

$$3K' = 0{,}91 \quad G = 1{,}10 \quad \text{et} \quad \frac{p \cdot \lambda_e^m}{p_o \cdot \lambda_g} = 10$$

Les courbes de la figure 19 ont été tracées pour :

$$3\,K' = 0{,}90 \qquad G = 1{,}1 \qquad \text{et} \qquad \frac{p \cdot \lambda_e^m}{p_c \cdot \lambda_g} = 40$$

La courbe 19 a représente le cas de non adsorption (on a $\lambda_a = \infty$)
" " " b " " " d'adsorption (on a $\lambda_a = 2\lambda^n$)

Les courbes de la figure 20 ne diffèrent l'une de l'autre que par les valeurs de K'.

valeurs communes : $G = 0{,}95$ $\qquad \dfrac{p \cdot \lambda_e^m}{p_o \cdot \lambda_g} = 20$

Pour la courbe 20 a nous avons $3\,K' = 0{,}98$, pour la courbe 20 b $3\,K' = 0{,}985$.

Les théories de BAKANOV et de MAIDANICK ne sont cependant pas les seules ayant eu pour but d'expliciter la forme non rectiligne des courbes de perméabilité.

C'est ainsi que KNUDSEN calculait à partir de l'équation généralisée de l'écoulement :

$$K = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot L} \cdot \bar{p} + \frac{4}{3}\sqrt{2\pi}\,\frac{R^3}{L} \cdot \frac{1 + 0{,}81\, d\,\frac{\sqrt{91}}{\eta} R\, p}{\left(1 + d\,\frac{\sqrt{91}}{\eta} R\, p\right)}$$

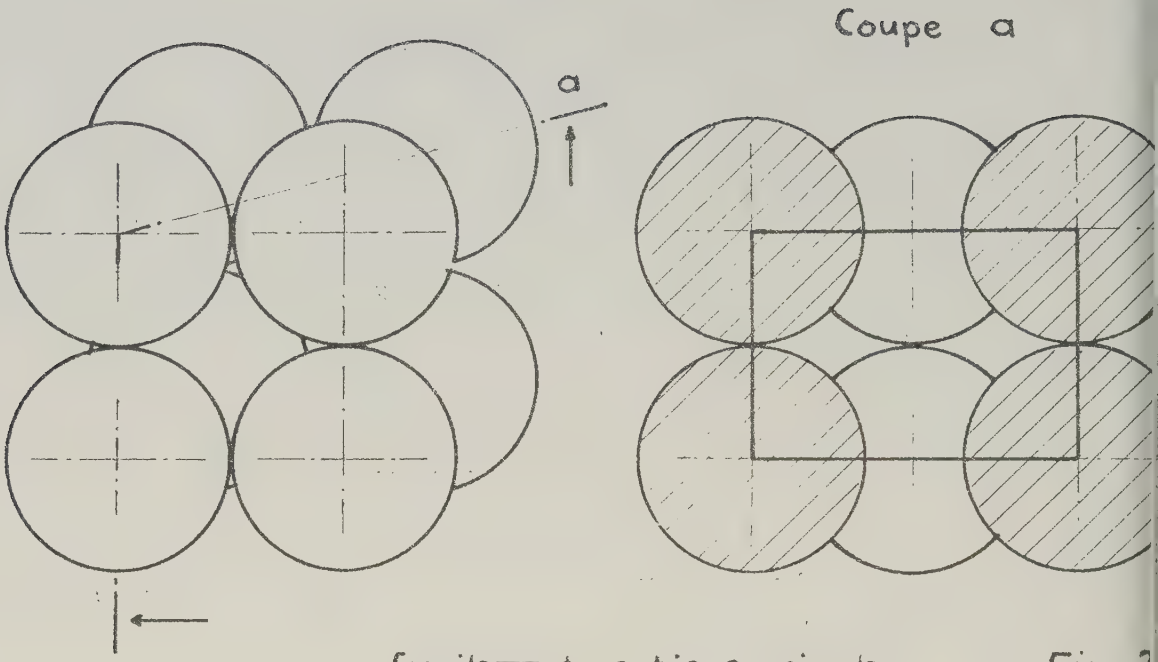
la valeur de la pression moyenne pour laquelle devait avoir lieu le minimum de débit.

Il obtenait ainsi une pression p_m égale à : (8) (29)

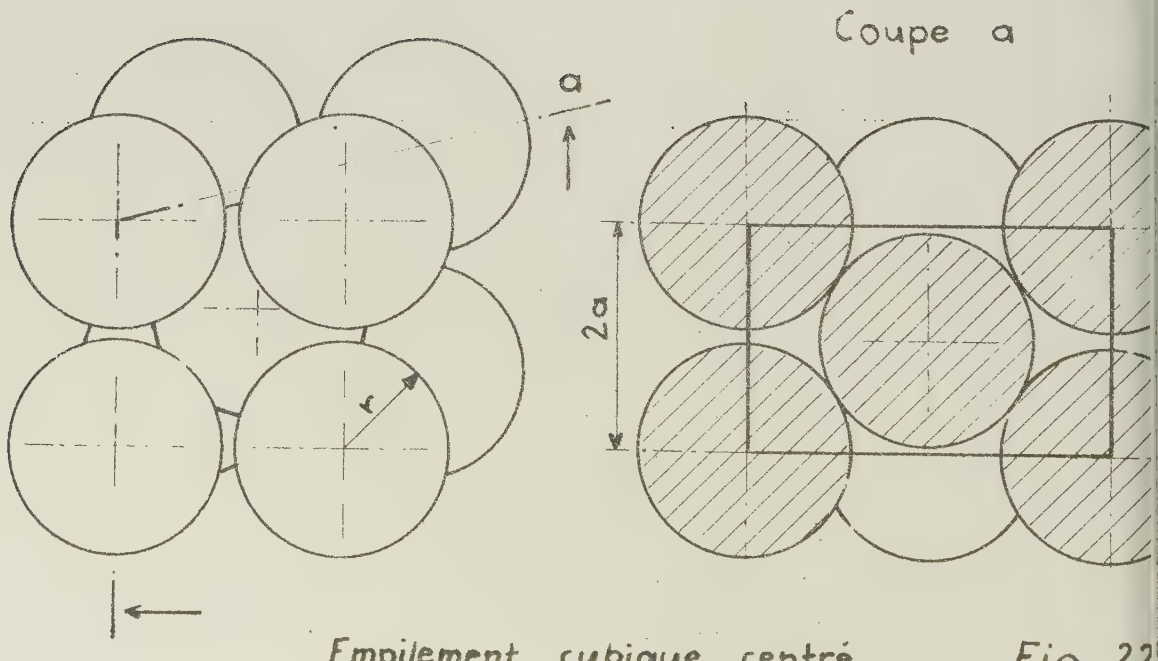
$$p_m = \frac{\eta}{2\sqrt{91}\,R}$$

De même GAEDE (9) définissait une fonction de la pression moyenne qui pour une certaine valeur (0,45) donnait la valeur de p_m.

Le nombre et la diversité des équations tendant à expliquer les formes des courbes de perméabilité montrent que ce problème n'est pas encore résolu.



Empilement cubique simple Fig 2



Empilement cubique centré Fig 22

Pour notre étude, nous pourrons nous appuyer sur le fait que, dans le cas de capillaire unique, le minimum de perméabilité existe, est nettement marqué et que sa position est bien définie pour un matériau et un gaz donnés.

III - 3

L'étude théorique des régimes aérodynamiques à travers un corps poreux a été généralement faite en supposant des assemblages en parallèle de capillaires cylindriques identiques et de rayon constant.

Afin de mieux se rapprocher des conditions réalisées par des empilements de sphères compacts ou non compacts, frittés ou non frittés, nous avons entrepris d'étudier quelques formes simples dérivant

- soit d'empilements des sphères,
- soit d'associations de capillaires cylindriques.

III - 3 - 1 Etude du système d'empilement cubique simple

III - 3 - 1 - 1 Représentation graphique

Un tel empilement est schématiquement représenté par la figure 21.

III - 3 - 1 - 2 Porosité théorique pour un empilement régulier (71)

Volume extérieur de la maille élémentaire $8\ R^3$

" du matériau de la maille élémentaire $4\pi R^3/3$

" des pores de la maille élémentaire $R^3\ (8 - 4\pi/3)$

$$\text{Porosité } P = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume extérieur}} = 100 \cdot \frac{8 - 4\pi/3}{8} \neq\neq 47{,}6\ \%$$

III - 3 - 1 - 3 Configuration des pores -avec le système d'axe représenté sur la figure 21-.

A la cote x, la surface du pore est :

$$S_p = 4\ R^2 - 2\pi Rx + \pi x^2$$

Le rayon de pore correspondant est :

$$r_x = \frac{S_p}{\pi} = \left(\frac{4\ R^2}{\pi} - 2\ R\ x + x^2 \right) \frac{1}{2}$$

III - 3 - 1 - 4 Calcul des rayons théoriques du pore

a) Régime moléculaire

Dans le cas d'une association de capillaires élémentaires niment courts associés en série, nous avons à calculer l'intégral d'associativité.

$$I = \frac{L}{\rho^3} = \int_0^L \frac{dx}{r^3} \qquad (1)$$

L longueur totale du pore,

r rayon de pore à la cote x il est égal à r (x),

ρ rayon moléculaire du pore.

Dans le cas de l'empilement cubique simple l'équation (1) devient :

$$I = \frac{L}{\rho^3} = \int_0^R \frac{dx}{\left(\frac{4R^2}{\pi} - 2Rx + x^2\right)^{3/2}} \qquad (2)$$

Pour résoudre cette intégrale, posons :

$$X = 4R^2/\pi - 2Rx + x^2 = A + Bx + Cx^2$$

L'intégrale de l'équation (2) est de la forme :

$$I = \frac{2(2Cx + B)}{4AC - B^2\sqrt{X}}$$

Il vient :

$$I = \left[\frac{x - R}{R^2 \frac{(4-\pi)}{\pi} \sqrt{X}} \right]_0^R$$

Comme $I_{(R)} = 0$, on a $I = I_{(o)} = 3,24 / R^2$

Finalement on obtient :

$$= R \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{3,24}} \neq 0,68\ R$$

b) Régime lamellaire

L'intégrale d'associativité s'écrit :

$$J = \frac{L}{\omega^4} = \int_0^L \frac{dx}{r^4} \qquad (1)$$

ω est le rayon moyen lamellaire.

Dans notre cas, l'équation (1) devient :

$$J = \frac{L}{\omega^4} = \int_0^R \frac{dx}{\left(\frac{4R^2}{\pi} - 2Rx + x^2\right)^2}$$

Pour résoudre cette intégrale, posons :

$$Y = 4R^2/\pi - 2Rx + x^2 = 4 + Bx + Cx^2$$

La solution générale de l'intégrale (2) est de la forme :

$$J = \frac{2Cx + B}{(4AC - B^2)\,Y} + \frac{2C}{4AC - B^2} \int \frac{dx}{Y}$$

Soit finalement :

$$J = \frac{2Cx + B}{Y(4AC - B^2} + \frac{4C}{(4AC - B^2)^{3/2}} \text{ Arc tg } \frac{2Cx + B}{(4AC - B^2)^{1/2}} \qquad (3)$$

En explicitant les coefficients A, B, et C il vient :

$$J = \left[\frac{(x - R)\,\pi}{2R^2(4-\pi)\,(4R^2/\pi - 2Rx + x^2)} + \frac{1}{2R^3(4/\pi - 1)^{3/2}} \text{ Arc tg } \frac{x - R}{R\sqrt{4/\pi - 1}} \right]_0^R \qquad (4)$$

Pour $x = 0$, Arc tg $0 = 0$ soit $J(r) = 0$

Pour $x = 0$, Arc tg θ = Arc tg $- 1{,}913$

d'où $\theta_1 = - 62{,}4°$

$\theta_2 = + 117{,}6°$

Le rayon de pore ω étant égal à $R\sqrt[4]{J}$, pour que le rayon moyen soit réel il faut que $J(o)$ soit négatif, seule la valeur θ_1 convient comme solution.

On a alors :

$J = 4{,}27 / R^3$

D'où :

$$\omega = R\sqrt[4]{\frac{1}{4,27}} \quad \# \quad 0,70\ R$$

c) Rayon moyen défini à partir de l'équation de débit

Calculons :

$$\curvearrowright = \frac{\int l_i / r_i^3}{\int l_i / r_i^4} = \frac{I}{J}$$

Il vient :

$$\curvearrowright = \frac{3,24}{4,27}\ R \# 0,76\ R$$

d) Rayon hydraulique

Par définition il est égal au rapport du volume de pore à surface spécifique.

$m = \frac{V}{S}$ (dans le cas d'un cylindre le rayon hydraulique est égal à la moitié du rayon de base).

On trouve $m = \frac{R\ (6 - \pi)}{3\ \pi} \# 0,3\ R$

e) Tableau récapitulatif

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultat trouvés au cours des différents calculs relatifs à un empilement cubique de sphères identiques.

rayon moléculaire	ρ 0,68 R
rayon lamellaire	ω 0,70 R
rayon moyen	$\curvearrowright$ 0,76 R
rayon hydraulique	m 0,30 R

On constate que le rayon moyen défini à partir de l'équation de débit est plus important que les rayons moléculaire et lamellaire déterminés à partir de la structure de l'empilement.

Il est toutefois compris entre les valeurs maximale et minimale des rayons de pore relatifs aux sections droites maximale et minimale.

Nous avons en effet :

$r_M = 1{,}13\ R$

$r_m = 0{,}52\ R$

Pour cette structure nous avons :

$r_M > \sim > \omega > \rho > r_m$

III - 3 - 2 Etude du système d'empilement cubique centré

III - 3 - 2 - 1 Représentation graphique

Un tel système est représenté de façon schématique dans la figure 22.

III - 3 - 2 - 2 Porosité théorique pour un empilement régulier (71)

Volume extérieur de la maille élémentaire du corps poreux :

$$8\ a^3 \quad \text{avec} \quad a = \frac{2R\sqrt{3}}{3}$$

Volume du matériau compact de la maille élémentaire :

$$8\pi R^3/3$$

Volume de pore de la maille élémentaire :

$$\frac{8R^3}{9}(8\sqrt{3} - 3\pi)$$

La porosité d'un tel assemblage est :

$$P = 100 \cdot \frac{\text{volume de pore}}{\text{volume du mat.}} \neq 32\ \%$$

III - 3 - 2 - 3 Configuration des pores

Afin de pouvoir étudier le pore élémentaire il est nécessaire de le diviser en trois zones :

a) de x = 0 à x = a - R (seule la sphère centrale intervi

b) de a - R à R (la sphère centrale et les sphère térieures interviennent).

c) de R à a (seules interviennent les sphères extérieures).

On remarque que les zones un et trois sont identiques et la deuxième zone peut être divisée en deux portions identiques de a - R à a/2 et de a/2 à R.

a) Surface du pore :

$$S_x = R^2 (16 - 3\pi) / 3 + x^2$$

Rayon de pore :

$$r_x = \left(\frac{R^2(16 - 3\pi)}{3\pi} + x^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

b) Rayon de pore :

$$r_x = 2 \left(\frac{R^2 (8 - \pi)}{3\pi} - ax + x^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

c) Rayon de pore :

$$r_x = \left(\frac{R^2(16 + \pi)}{3\pi} - 2 a x + x^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

III - 3 - 2 - 4 Calcul des rayons théoriques

Pour le calcul des rayons moléculaires et lamellaires no diviserons le pore selon les trois zones déjà définies. Nous auro ainsi la possibilité de vérifier immédiatement nos résultats.

a) Régime moléculaire

Nous avons successivement à calculer :

$$I_1 = \frac{a - R}{\rho_1^3} = \int_0^{a-R} \frac{dx}{\left(R^2 \frac{(16 - 3\pi)}{3\pi} + x^2\right)^{3/2}}$$

$$I_2 = \frac{2R - a}{\rho_2^3} = \int_{a-R}^{R} \frac{dx}{2^{3/4}\left(R^2 \frac{(8 - \pi)}{3\pi} - ax + x^2\right)^{3/2}}$$

$$I_3 = \frac{a - R}{\rho_3^3} = \int_R^a \frac{dx}{\left(R^2 \frac{(16+\pi)}{3\pi} - \frac{4\sqrt{3}}{3} Rx + x^2\right)^{3/2}}$$

Puis finalement l'intégrale :

$$I = \frac{a}{\rho^3} = \int_0^a \frac{dx}{r_x^3} = I_1 + I_2 + I_3$$

Les valeurs respectives de ces diverses intégrales sont :

$$I_1 = 0{,}26 / R^2$$

$$I_2 = 3{,}63 / R^2$$

$$I_3 = 0{,}26 / R^2 + I_1$$

D'où :

$$I = 4{,}15 / R^2$$

Or :

$$I = \frac{a}{\rho^3}$$

Il vient :

ρ : rayon moyen moléculaire $\neq$ 0,65 R

b) Régime lamellaire

Pour déterminer le rayon moyen lamellaire, nous avons à calculer les intégrales suivantes :

$$J_1 = \frac{a - R}{\omega_1^4} \int_0^{a-R} \frac{dx}{\left(R^2 \frac{16 - 3\pi}{3\pi} + x^2\right)^2}$$

$$J_2 = \frac{2R - a}{\omega_2^4} = \int_{a-R}^R \frac{dx}{\left(R^2 \frac{8 - \pi}{3\pi} - \frac{2\sqrt{3}}{3} Rx + x^2\right)^2}$$

$$J_3 = \frac{a - R}{\omega_3^4} = \int_R^a \frac{dx}{\left(R^2 \frac{16 - \pi}{3\pi} - \frac{4\sqrt{3}}{3} Rx + x^2\right)^2}$$

Nous aurons enfin à calculer l'intégrale :

$$J = \frac{a}{\omega^4} = J_1 + J_2 + J_3 = \int_0^a \frac{dx}{r_x^4} \quad (j)$$

ω étant le rayon lamellaire moyen du pore élémentaire.

Les valeurs respectives de ces fonctions sont :

$J_1 \approx 0{,}30 / R^3$

$J_2 \approx 2{,}29 / R^3$

$J_3 \approx 0{,}31 / R^3$

Soit $J \approx 2{,}89 / R^3$

En portant cette valeur de J dans l'équation (j) on tro

$\omega \approx 0{,}79\ R$

c) Rayon défini à partir de l'équation de débit

Nous avons :

$$\Omega = \frac{\int_o^a l_i / r_i^3}{\int_o^a l_i / r_i^3} = \frac{I}{J} = R \cdot \frac{4{,}25}{2{,}89} \approx 1{,}43\ R$$

d) Rayon hydraulique

On a :

$$m = \frac{V}{S} \approx 0{,}16\ R$$

e) Tableau récapitulatif

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résult relatifs aux différentes valeurs trouvées dans le cas d'un empi régulier de type cubique centré.

Rayon moléculaire	$\rho = 0{,}65\ R$
" lamellaire	$\omega = 0{,}79\ R$
" moyen	$\Omega = 1{,}43\ R$
" hydraulique	$m = 0{,}16\ R$

On constate, dans cet empilement, que l'écart, entre le rayon moyen défini à partir de l'équation de débit (rayon de Wicke) et les rayons moléculaire et lamellaire déterminés à partir de la structure de l'empilement, est tel que la notion de rayon moyen de Wicke ne peut avoir une signification que si l'on compare des membranes correspondant à des empilements identiques.

Pour cette structure, le rayon de Wicke n'est plus compris entre les valeurs maximale et minimale des rayons des capillaires infiniment courts utilisés pour calculer les expressions des rayons moyens.

Nous avons en effet :

$r_M = 0,92\ R$

$r_m = 0,60\ R$ alors que $\overline{r} = 1,43\ R$

On remarque que le rayon de Wicke (rayon habituellement utilisé) n'est pas en fait une caractéristique intrinsèque du milieu poreux.

III - 3 - 3 Représentation analytique schématique des pores d'un corps microporeux

Les membranes constituées par des assemblages de grains, de structure homogène, peuvent être représentées, par des pores identiques en parallèle, chacun d'eux étant schématisé par une striction et un évasement.

Un pore d'un tel type est illustré par les figures 23 et 24.

Dans la plupart des cas la longueur (ou épaisseur) de la striction est faible vis à vis de la longueur L de l'évasement.

La figure (25) représente la perméabilité de chacune des deux sections, exprimée en fonction de la pression moyenne du gaz traversant le pore. Sur cette figure se trouve aussi présentée la courbe de perméabilité de l'ensemble.

Calcul de la perméabilité du pore complet :

- évasement : $k = A\,\overline{p} + B = G / \Delta p$
- striction : $k' = a\,\overline{p} + b = G / \Delta p'$

Supposons que la pression moyenne soit la même pour les deux sections. Cette hypothèse est admissible dans le cas où la différence de pression est faible devant la pression moyenne.

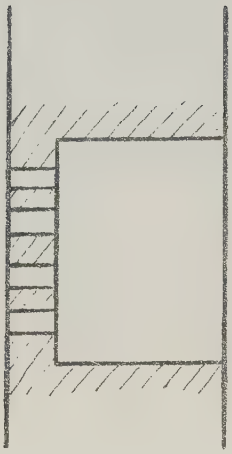


Fig 23

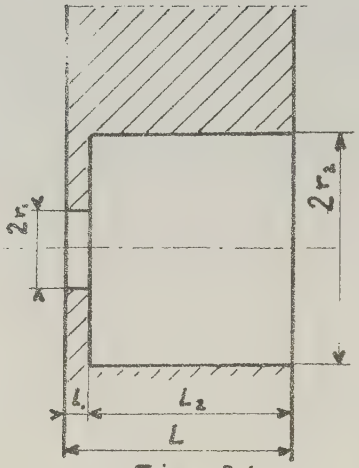


Fig 24

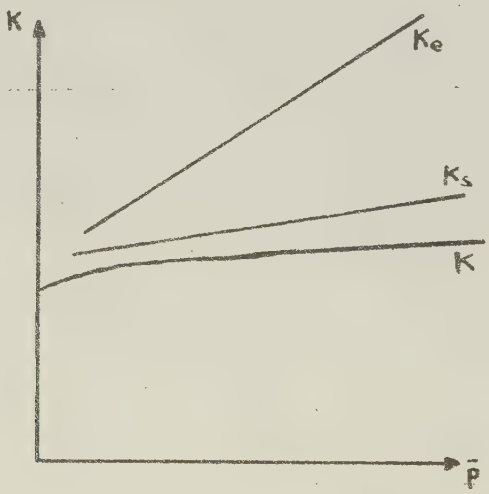


Fig 25

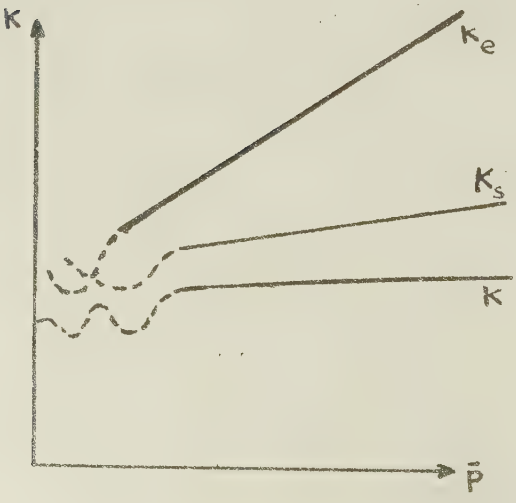


Fig 26

La différence de pression aux bornes de l'ensemble est :

$$\Delta p = \Delta p + \Delta p' = G \cdot \left(\frac{1}{A\,\bar{p} + B} + \frac{1}{a\,\bar{p} + b} \right)$$

La perméabilité de tout l'ensemble est alors :

$$K = \frac{G}{\Delta p} = \frac{Aa\bar{p}^2 + (Ab + Ba)\,\bar{p} + B\,b}{(A + a)\,\bar{p} + (B + b)}$$

Quand $\bar{p}$ tend vers zéro, K tend vers la valeur $\frac{B\,b}{B + b}$ (inf. à b et B)

" $\bar{p}$ " " l'infini, K tend vers la valeur $\frac{Aa\bar{p}}{A + a} + \frac{A\,b + B\,a}{A + a}$

La pente de cette droite limite : $Aa/A + a$ est inférieure à chacune des pentes des deux portions du pore.

La dérivée K' de K par rapport à $\bar{p}$ étant toujours positive, la concavité de la courbe $K = f(\bar{p})$ est tournée vers l'axe des pressions.

Exemple

Prenons B = b et A = 3 a (ceci correspond à un rapport des rayons des sections de un à trois).

Pour $\bar{p} \longrightarrow 0$ $K \longrightarrow b/2$

La courbe $K_{(p)}$ admet comme asymptote la droite :

$$K > \frac{3\,a\,p}{4} + \frac{5\,b}{8} = \frac{A\,p}{4} + \frac{5\,B}{8}$$

On voit : figure 25 que cette courbe est très voisine d'une droite.

Des calculs plus détaillés ont été effectués par quelques auteurs (44).

Si un capillaire unique de rayon constant r de ce même matériau est susceptible de présenter pour une certaine valeur du rapport λ/r (rapport du libre parcours moyen des molécules du gaz au rayon de pore) un minimum de perméabilité ; la membrane composite de perméabilité K/ telle que :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2}$$

pourra présenter deux minima pour les valeurs de λ/r qui corresp
au maxima des fonctions $1/K_1$ et $1/K_2$.

La courbe de perméabilité théorique résultante se présen
comme indiqué dans la figure 26.

III - 4 Méthode expérimentale permettant d'étudier l'écoulement
dans un milieu microporeux

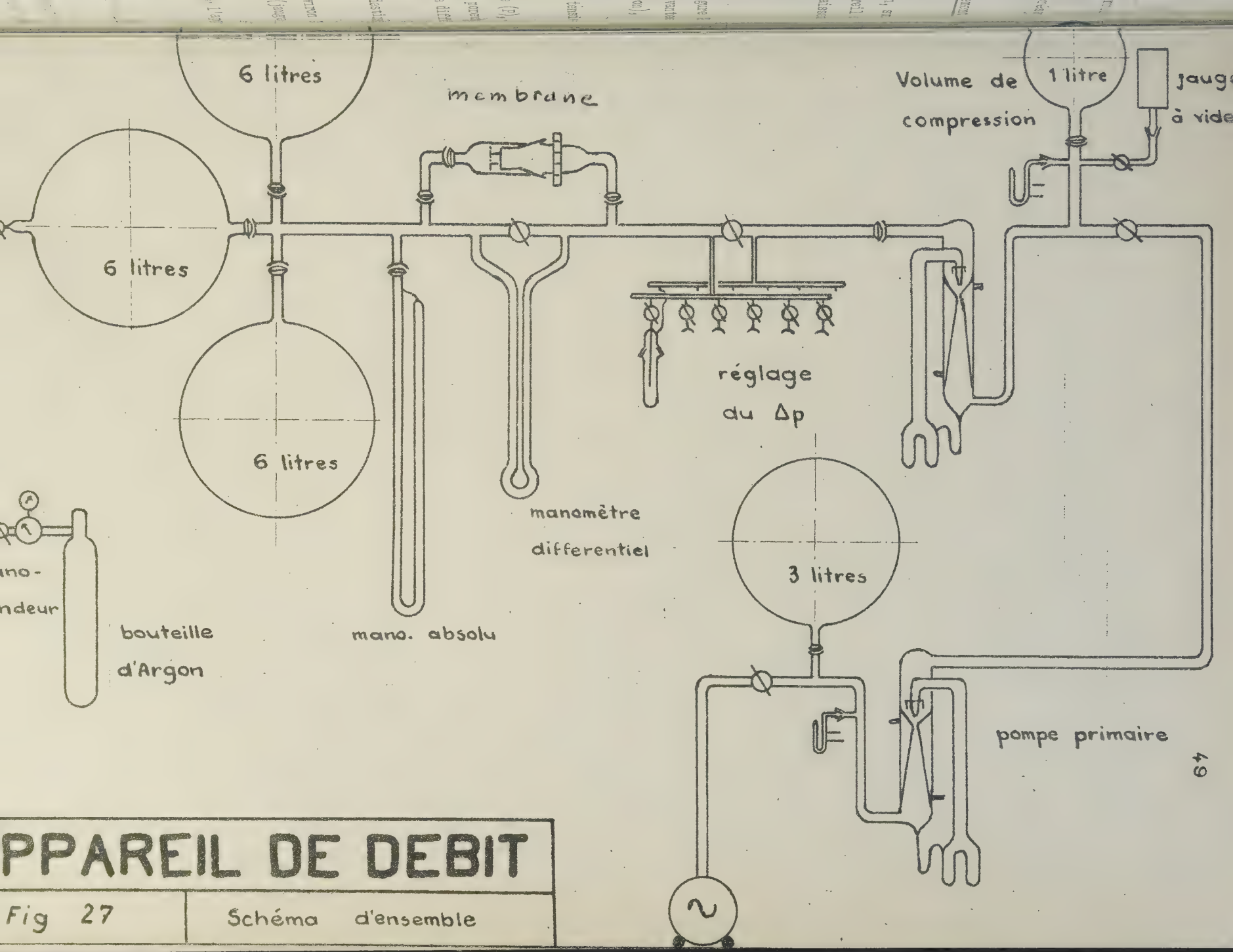
Etant donné la difficulté de réaliser la régulation, sur
vers les pressions assez faibles, nous avons conçu un appareil c
tant des réservoirs suffisamment volumineux pour que les baisses
pression dues au débit soient pratiquement négligeables.

III - 4 - 1 Constitution de l'appareillage

Cet appareil, représenté schématiquement par la figure 2
comporte en allant de l'amont vers l'aval les parties suivantes

- les ballons réserve de pression (20 litres environ),
- le manomètre absolu à mercure M,
- le manomètre différentiel à huile à très faible tensio
  vapeur (D),
- la paroi poreuse contenue dans un porte barrière (P),
- un robinet permet de courtcircuiter la membrane poreu
- une batterie de capillaires qui sert à règler la diffé
  de pression de part et d'autre de la barrière,
- une pompe à diffusion de mercure à grand débit destiné
  à maintenir constant le débit des capillaires,
- le volume de refoulement de faible capacité (environ 1
  tre) qui est relié à un indicateur de pression (jauge
  vide de type Pirani),
- un robinet R permettant d'isoler cette partie de l'app
  lage,
- une deuxième pompe à diffusion de mercure,
- une réserve de vide et une pompe à palettes pour réali
  et maintenir le vide primaire.

Diverses sécurités sont prévues sur notre installation a
de pallier aux défauts éventuels de vide ou de circulation d'ea



PPAREIL DE DEBIT

Fig 27	Schéma d'ensemble

Mode opératoire

a) Opérations préliminaires

- désorption sous vide de tout l'appareillage,
- purge de la vanne d'introduction
  (on effectue le vide puis on laisse débiter)
- remplissage par l'argon plusieurs heures avant de comm
  l'expérience proprement dite.

Les deux pompes à diffusion de mercure ainsi que la pom
à palettes étant en fonctionnement, nous réglons le débit et la
férence de pression de part et d'autre de la membrane à l'aide
batterie de capillaires. Le régime permanent atteint, on ferme
robinet R et l'on détermine le débit à partir de la variation d
pression dans le volume de refoulement.

Afin d'éviter les influences possibles de la variation
température ambiante, nous avons placé notre appareillage dans
enceinte thermostatée à mieux de un degré près.

L'erreur introduite par une variation de température pe
être de deux sortes :

- variation de la pression dans les ballons,
- " de la viscosité du gaz.

La variation de pression résultant d'une variation de t
rature s'obtient immédiatement par différentiation de la loi de
MARIOTTE. Il vient :

$$\frac{d\,p}{p} = \frac{d\,T}{T}$$

Notre température étant régulée à mieux de un degré prè
variation relative de pression à température ambiante est au ma
de 3 °/°° ce qui est négligeable.

Dans ces conditions la variation de viscosité de l'argo
est également négligeable.

Mesure des pressions

La mesure de la pression moyenne se fait par lecture, s
de la pression amont, soit de la pression aval, que l'on corrig

l'influence de la perte de charge à la traversée de la barrière.

Sur notre appareil, nous avons :

$$\bar{p} = p \text{ (amont)} - \frac{1}{2} \cdot \text{perte de charge}$$

Pour augmenter la sensibilité de la mesure de la perméabilité, il nous a paru utile d'augmenter la précision de la mesure de la différence de pression aux bornes de la membrane. Nous avons utilisé comme fluide de lecture une huile inerte à très faible tension de vapeur, sans action sur l'argon et les matériaux poreux employés (réf. Narcoil 40 Leybold).

Pour cette huile nous avons $\frac{\text{densité huile}}{\text{densité mercure}} \neq \frac{1}{15}$

Mesures cumulatives de débit

On note le temps nécessaire pour que la pression passe dans le volume de refoulement de la valeur p_1 à la valeur p_2.

Il a alors pénétré dans cette enceinte la quantité $(p_1 - p_2) \cdot V$ pendant le temps t.

Si l'on convient d'effectuer cette mesure à chaque expérience pour les mêmes valeurs de p_1 et p_2, on a : débit = $f\left(\frac{1}{t}\right)$

La mesure du débit se ramène à la mesure du temps de remplissage. La perméabilité K est donc proportionnelle au rapport $\frac{1}{\Delta p \times t}$.

On détermine par approximations successives la valeur absolue de la quantité $(p_1 - p_2) \cdot V$ par détente d'un volume connu de gaz. Si v est le volume de l'ampoule et P est la pression de gaz nécessaire pour passer dans le ballon de refoulement de la borne inférieure à la borne supérieure, on a :

$$(p_1 - p_2) \cdot V = P \cdot v$$

III - 4 - 2 Test de l'appareil

Pour tester notre appareil, nous avons effectué deux séries d'essais préalables :

- vérification de la linéarité de la courbe de perméabilité d'un capillaire.
- vérification de la reproductibilité des mesures dans le temps.

III - 4 - 2 - 1 Etude de l'écoulement à travers un capillaire

Nous avons étudié la perméabilité d'un capillaire de verr
que nous avons fixé sur le porte barrière par picéïnage (fig. 2

Les résultats obtenus sont reproduits graphiquement sur
courbe de la figure 29.

Cette courbe est très sensiblement une droite en particulier les points déterminés à basse pression se placent normalement sur elle.
D'une série de mesure à une autre, nous constatons une certaine fatigue de la jauge se traduisant par une dérive conti mais faible de l'étalonnage.

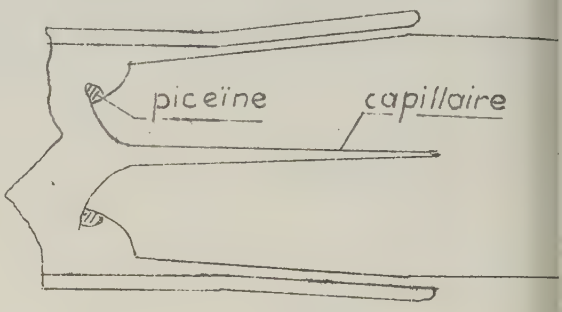


Fig 28

III - 4 - 2 - 2 Etude de la reproductibilité des mesures

Les déterminations de débit en fonction du temps, pour u
lement permanent, sont reproduites graphiquement dans la courbe
figure 30.

La pression varie quelque peu durant l'expérience. Ainsi
plique la pente négative de la droite obtenue.

L'écart maximum entre les points expérimentaux et la dro
moyenne est de 4 % environ, mais l'erreur moyenne sur une déter
tion est sensiblement de l'ordre de 2 %.

Précision des mesures

La loi explicitant la perméabilité s'écrit :

$$K = G / \Delta p$$

Donc :

$$\frac{dK}{K} = \frac{dG}{G} + \frac{d\Delta p}{\Delta p}$$

Or, nous avons vu précédemment que :

$$G = \frac{V \cdot (p_1 - p_2)}{t} \cdot \text{Cte}$$

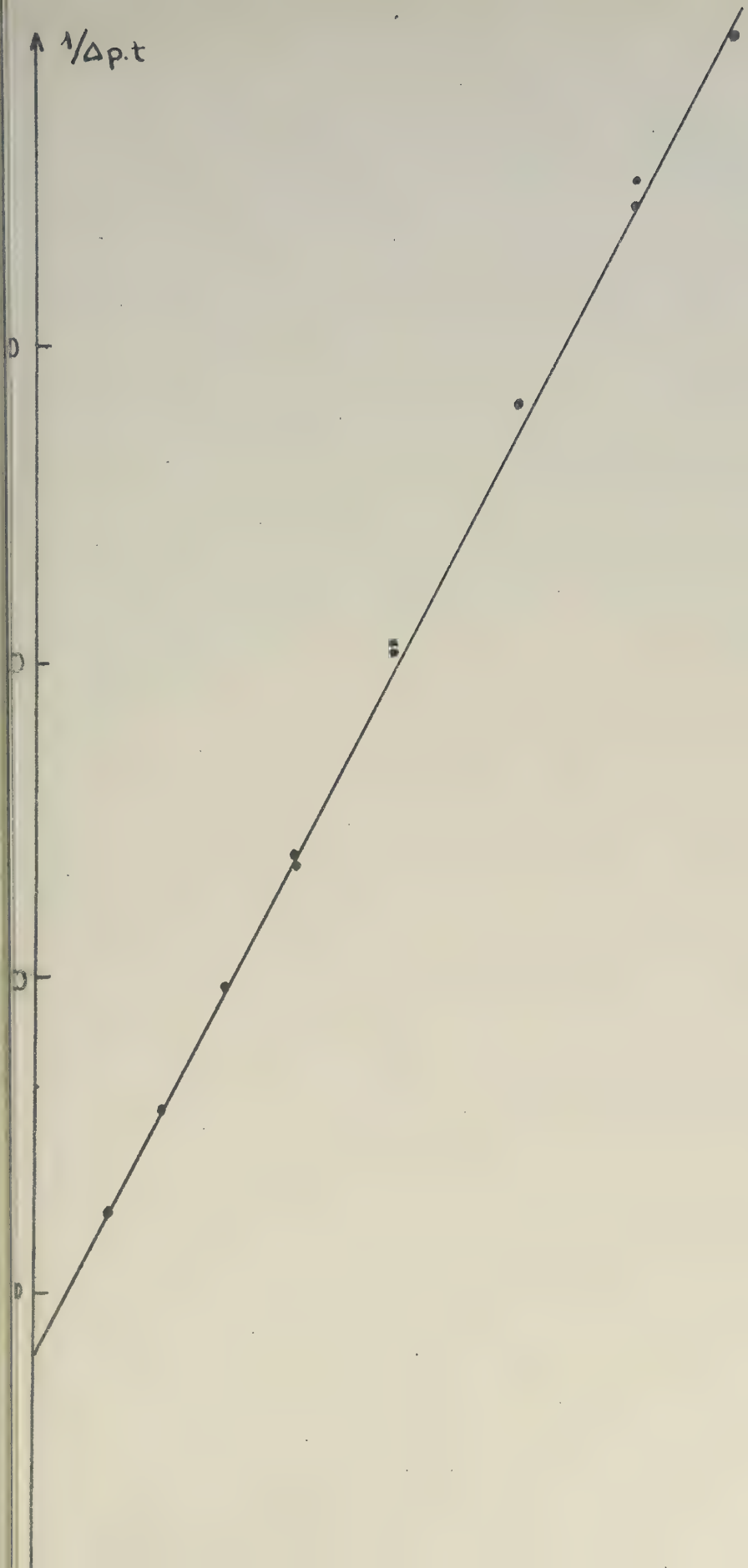
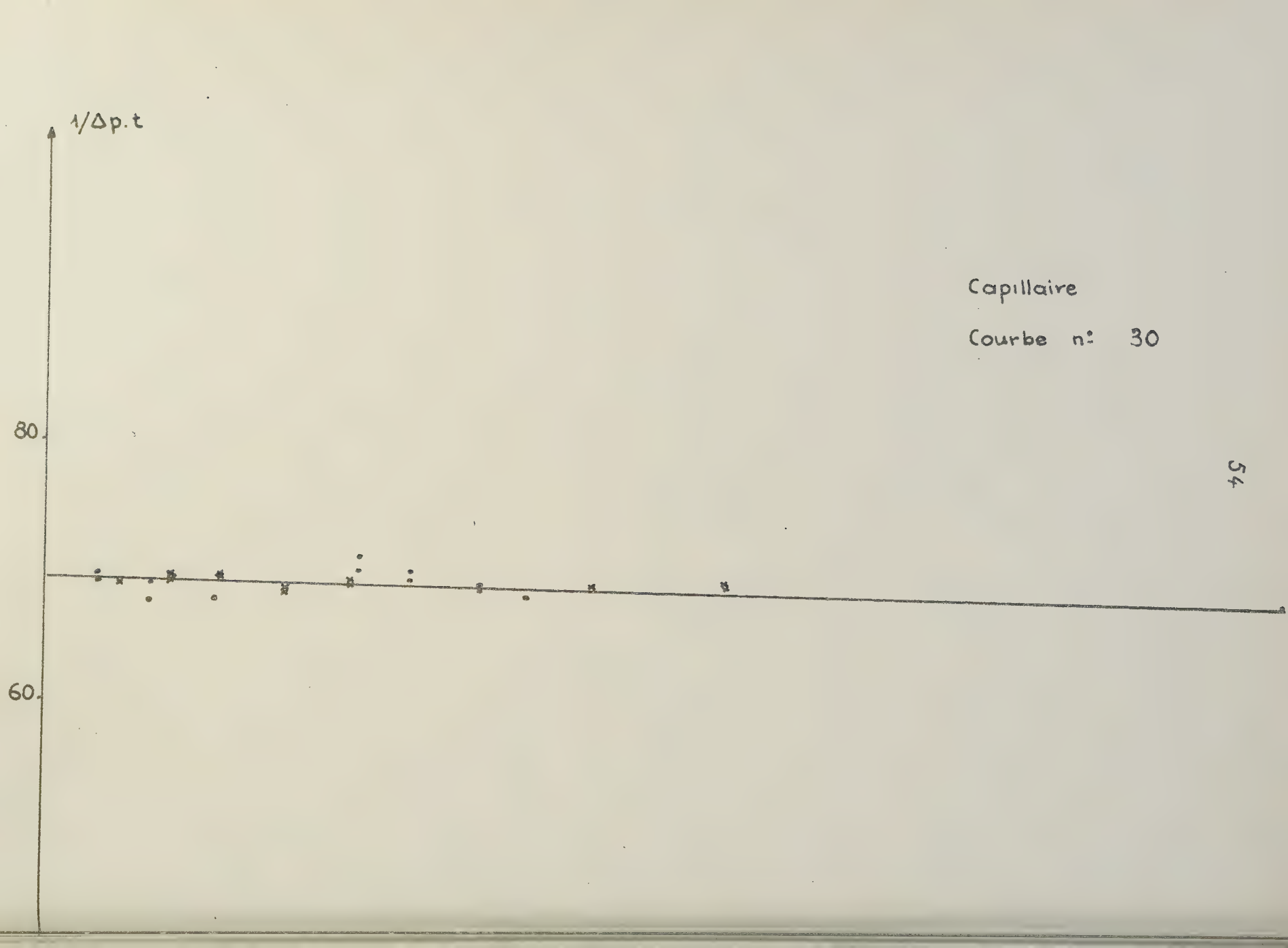


Fig 29


1/Δp.t
Capillaire
Courbe n°: 30
80
60
54

p_1 et p_2 étant les pressions mesurées à la jauge de Pirani.

t : temps que met la pression pour passer de p_1 à p_2 dans le ballon de refoulement.

V : volume de l'enceinte de compression.

Dans toutes les mesures le volume V est une constante, les temps sont connus à mieux de 0,5 % près.

Nous avons :

$$\frac{d\,(p_1 - p_2)}{p_1 - p_2} = \frac{d\,p_1 + d\,p_2}{p_1 - p_2} = F$$

Or $dp_1 \neq\neq \frac{0,1 \cdot 0,2}{15} = 1 / 750$

$dp_2 \neq\neq \frac{0,01 \cdot 0,2}{3} = 1 / 1500$

Donc $F \neq\neq \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,4} \neq\neq 0,5\ \%$

La limite supérieure de $\frac{d\Delta p}{\Delta p}$ est d'environ 0,1 mm pour 20 mm soit 0,5 %.

Ainsi l'erreur relative maximum sur la perméabilité est de 1,5 % environ, valeur parfaitement admissible.

III - 4 - 3 Résultats expérimentaux

Comportement d'une membrane en alumine comprimée

Elaboration du filtre

Le schéma de l'appareillage permettant d'obtenir de tels filtres est représenté sur les figures 31 et 32.

La matière à comprimer est placée dans un tube en cuivre entre deux pistons, l'un fixe, l'autre mobile, coulissant dans le tube.

La compression de la poudre est réalisée par déplacement du piston mobile.

Après compression de l'alumine (110 C 2/3) on obtient une pellicule poreuse mince fortement ancrée sur le tube cuivre par la pénétra-

tion dans la paroi malléable des grains sous l'effet de la pressi

Cette membrane est très résistante et il ne semble pas que la distribution et le rayon des pores soient différents dans la z alumine-cuivre que dans le reste de la membrane.

Ecoulement de gaz

- membrane non désorbée

Les points obtenus sont assez dispersés. Ils ne permettent de tracer une courbe valable. Ces écarts peuvent s'expliquer par fluence soit des impuretés de l'argon, soit de celles adsorbées su filtre d'alumine. Nous verrons ci-après que la désorption élimine cause d'erreur.

- membrane désorbée

Nous avons opéré successivement sur deux pastilles. Pour l première (fig. 34), nous obtenons une droite obéissant à la loi d KNUDSEN-POISEUILLE ; pour la deuxième, plus fortement comprimée q précédente, les courbes obtenues ne sont plus des droites, nous c tons la présence de deux minima respectivement pour des pressions nes de 22 et de 6 centimètres de mercure.

Au cours de ces expériences, nous avons indifféremment uti de l'argon T et de l'argon spectroscopiquement pur, il ne nous a été possible de noter une différence sur les résultats obtenus.

- remarque

Pour obtenir des pastilles en alumine, par compression dir nous avons utilisé une alumine (110 C 2/3) renfermant encore un p d'eau le frittage des grains anhydre n'étant pas réalisable uniqu sous l'effet de la pression.

Courbe 33

Cette alumine fortement comprimée, présente un arrangement probablement assez régulier. C'est la raison pour laquelle nous o vons une courbe présentant deux minima, relativement peu marqués dant, ce qui indique que l'arrangement n'est pas encore parfait. y a déjà une forte proportion de pores de dimensions et de struct identiques, mais il existe quand même un pourcentage notable de p

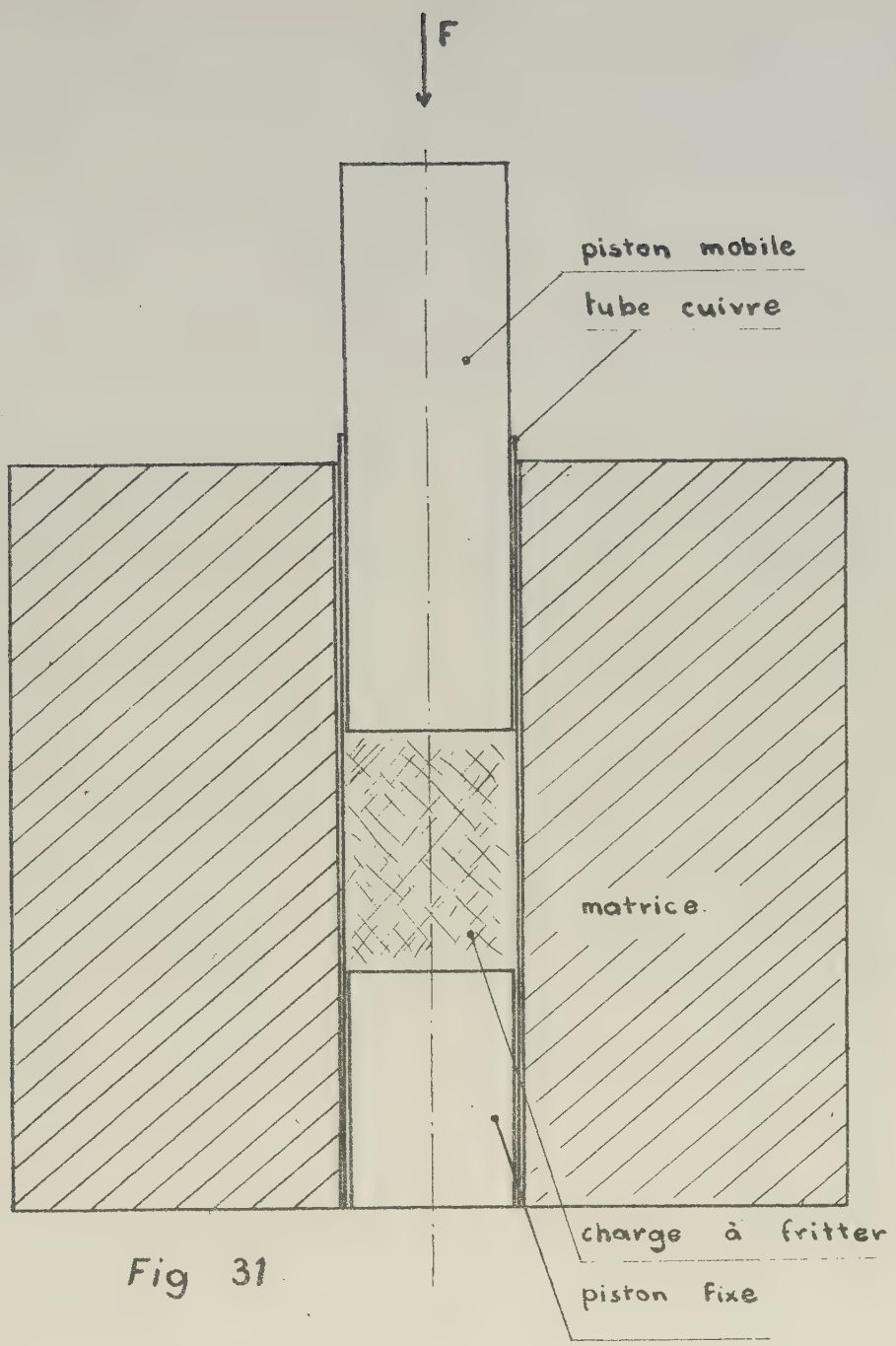

F
piston mobile
tube cuivre
matrice
charge à fritter
piston fixe

Fig 31

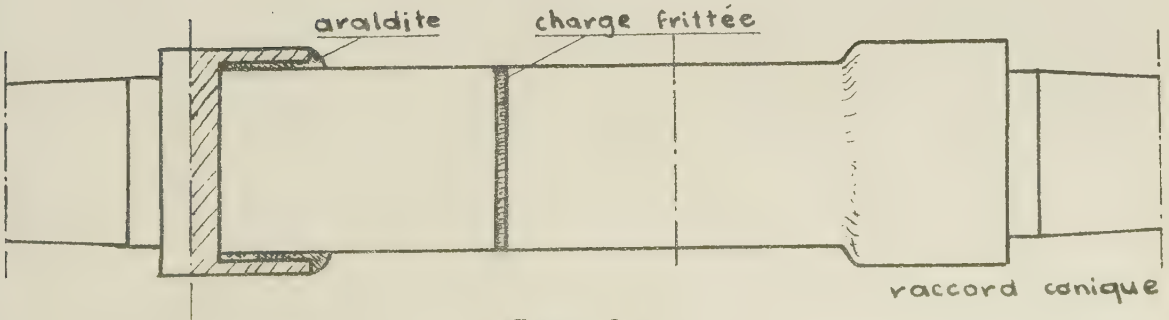

araldite
charge frittée
raccord conique

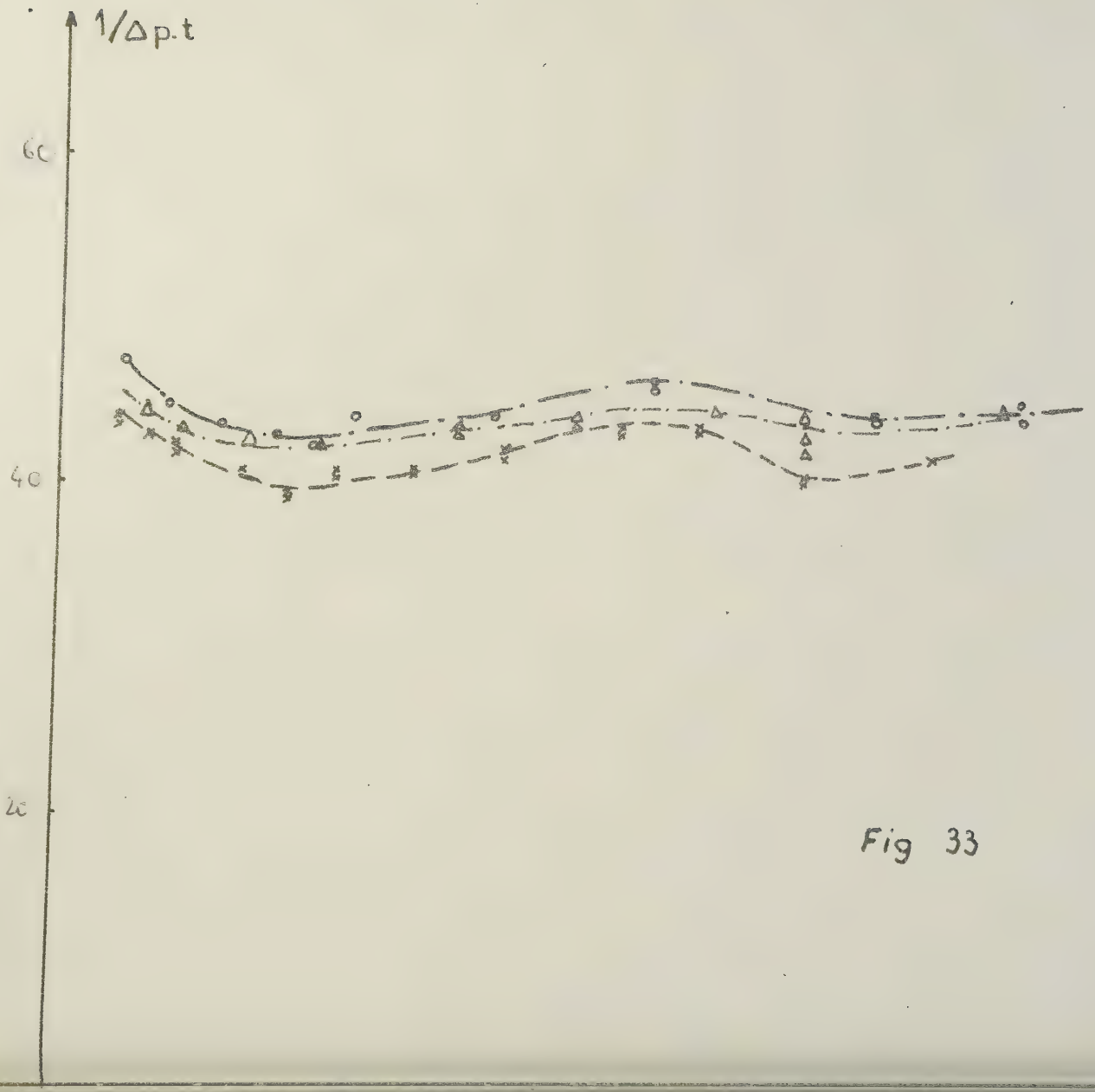
Fig 32

Permeabilité de Al_2O_3 comprimée à l'Arg

Pamont	$\bar{P}$ corr. cm Hg	Δp mm huile	t	$\Delta p.t \times 10^{-1}$	$1/\Delta p.t$
20,5	19,9	196,75	1'58	2322	430,
			1'58,4	2326	430,
			1'57,2	2318	430,
		196,15	1'57,6	2308	433,
			1'57,6	2308	433,
15,3	15,0	114,90	3'26,5	2373	421,
			3'22,6	2328	429,5
			3'25	2355	424,
		114,80	3'24,5	2346	426,
10,7	10,2	149,10	2'31,5	1741	574,
			2'30,5	1729	578,
			2'30	1724	578,5
7,94	7,55	116,55	2'31	1735	576,4
			3'15	2273	440,
			3'16	2284	437,8
		116,20	3'12	2238	447,
			3'13,5	2254	443,6
4,52	4,02	151,1	3'14	2254	443,6
		150,3	2'35,6	2351	425,
		149,7	2'37	2359	424,1
3,16	2,9	82,9	2'35,5	2357	424,3
		82,6	4'46,8	2378	420,
2,48	2,25	68,55	4'47,6	2376	420,9
		68,25	5'45	2365	422,8
		68,0	5'41,6	2332	429,0
1,75	1,62	39,95	5'46	2353	422,5
		39,70	9'51,6	2363	423,
		39,45	9'58	2374	421,
1,26	1,13	38,75	10'01	2372	421,5
		38,60	10'05	2346	426,5
			10'10		

Perméabilité, de Al_2O_3 comprimée, à l'Argon

$P_{manom.}$	P_m corr. cm Hg	$\Delta P_{mm\ huile}$	t	$\Delta p.t_s \times 10^{-1}$	$1/\Delta p.t \times 10^{-7}$
26,70	26,57	38,50	10'14	2364	423,0
		38,50	10'15	2368	422,3
23,02	22,72	90,50	4'40	2534	
		90,45	4'28	2452	407,7
		90,40	4'31	2425	412,3
		90,35	4'26	2420	413,6
		90,30	4'27	2420	413,6
19,70	19,47	68,40	5'34	2285	437,7
		68,30	5'37	2305	433,8
		68,30	5'32	2271	440,3
17,32	17,14	54,05	7'06	2302	434,3
		54,05	7'03	2286	437,4
13,68	13,53	46,55	8'25	2351	425,4
		46,50	8'34	2391	418,0
		46,45	8'36	2401	416,4
10,86	10,76	31,18	13'00	2432	411,2
		31,10	13'05	2448	408,6
8,76	8,43	98,55	4'10	2464	405,9
		98,70	4'08	2444	409,1
		98,60	4'12	2483	402,7
7,19	6,86	67,85	6'11	2551	392,1
		67,80	6'09	2537	394,2
5,57	5,45	45,1	9'02	2444	409,3
		45,05	9'07	2466	405,5
3,79	3,52	81,65	4'49	2360	423,8
		81,45	4'59	2435	410,6
		81,30	4'55	2395	417,6
2,82	2,65	50,85	7'39	2334	428,4
		50,65	7'44	2350	425,6
1,96	1,86	29,10	13'08	2293	436,1
		29,0	13'02	2268	441,0



Al_2O_3 comprimé

Argon T

60

Fig 33

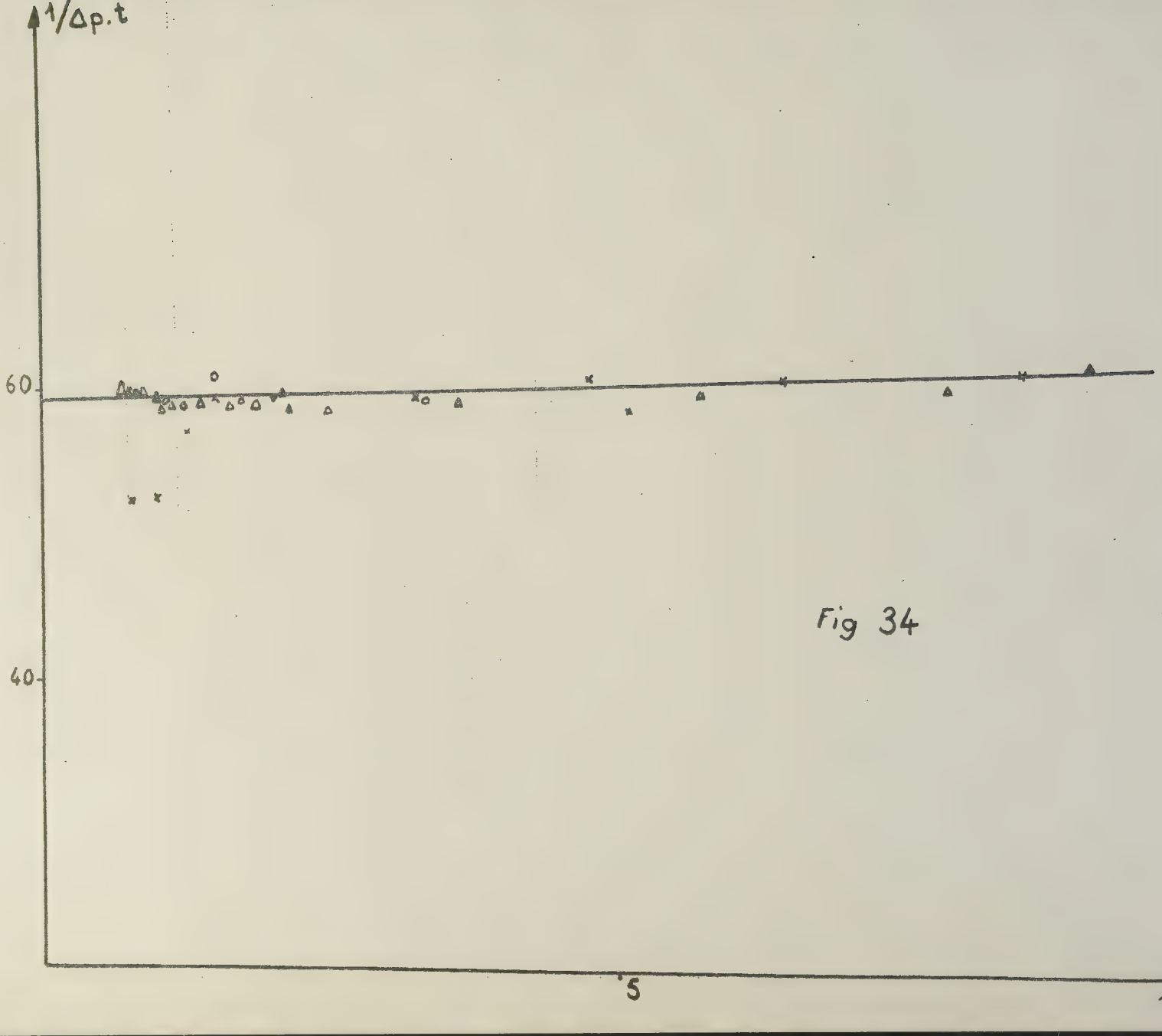


Fig 34

de caractéristiques différentes.

Si l'on admet que la position du minima (pour un matériau donné) est déterminée uniquement par le rapport λ/r, nous trouvons rapport de 3,4 à 1 entre les valeurs maximale et minimale des sec droites des pores.

Or le rayon moyen défini à partir de la droite moyenne es de un centimicron environ.

Nous pouvons interpréter ce phénomène de la façon suivant

- les grains élémentaires ont un diamètre de 150 amgströms (65), ils sont associés en amas compacts pratiquement indestructi sous l'effet d'une compression de 1,5 t/cm^2. Ces amas se mettent eux-mêmes en assemblage compact. La structure peut alors être rep sentée par un assemblage compact double.

L'un des minima ($\overline{p}$ = 22 cm de mercure) correspondrait pro blement au rayon des strictions, c'est-à-dire à peu de choses près rayon de perméamétrie, l'autre correspondrait au rayon des alvéol plus grosses.

L'hypothèse d'un assemblage compact double (65) est compa ble avec les mesures de porosité et de surface de la pastille d'a

Courbe 34

Cette courbe a été obtenue sur une pastille d'alumine net ment moins comprimée ($1t/cm^2$) que la précédente.

Nous constatons que nous avons sensiblement une droite de perméabilité. Le rayon de Wicke calculé à partir de cette droite de 6 centimicrons environ. Nous pouvons dire, avec POLLARD et PRE que la barrière présente un grand étalement des sections droites pores responsables, ce qui, d'après ces auteurs, implique l'absen d'un minimum.

Comportement d'un filtre en alumine frittée à

Elaboration du filtre

Ce corps poreux a été réalisé par frittage thermique de g d'alumine. De ce fait, il est donc moins hydraté que les corps po obtenus par compression directe d'alumine.

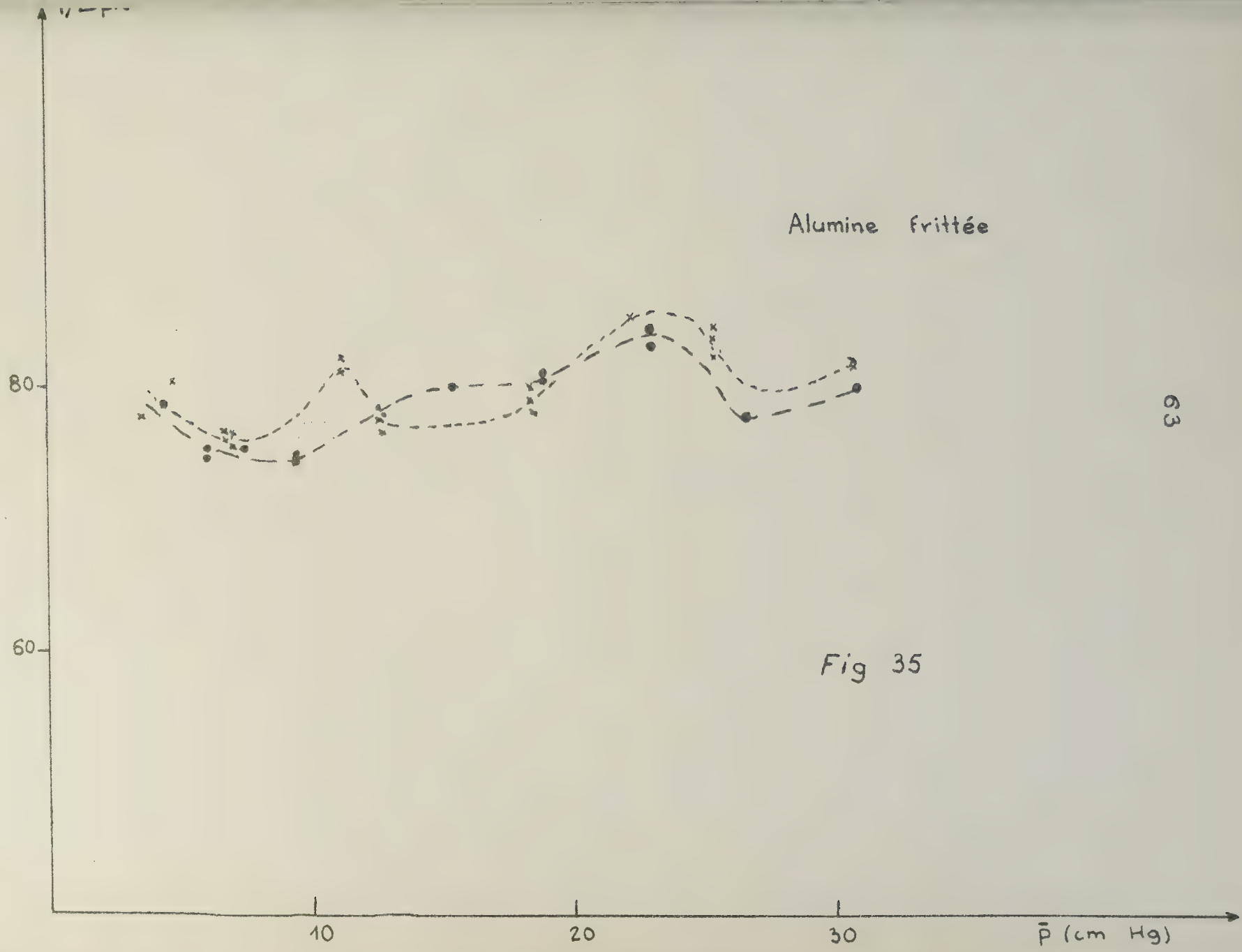


Fig 35

Permeabilité, de Al_2O_3 frittée à chaud, à l'Argon

P_{amont}	$\bar{P}_{cm\ Hg}$	$\Delta P_{mm\ huile}$	t	$\Delta p.t \times 10^{-1}$	$1/\Delta p.t \times$
30,73	30,66	20,60	10' 06	1251	80
		20,70	10' 05	1249	80
26,53	26,46	19,90	10' 44	1288	77,6
		20,10	10' 42	1284	77,9
22,92	22,76	47,95	4' 07	1184	84,5
		47,90	4' 12	1207	82,8
		47,90	4' 08	1179	84,8
18,81	18,65	44,45	4' 40	1245	80,4
		44,45	4' 38	1236	80,9
15,32	15,21	30,8	6' 47	1251	79,8
		30,7	6' 47	1250	79,9
12,53	12,46	21,55	9' 54	1280	78,1
		21,50	9' 56	1284	77,9
9,26	9,06	60,55	3' 41	1338	74,7
		60,50	3' 42	134,4	74,4
7,37	7,25	39,45	5'37	1330	75,2
		39,40	5' 38	1333	75,0
5,91	5,82	27,65	7'58	1322	75,7
		27,60	8'07	1342	74,5
		27,55	8'10	1347	74,3
		27,50	8'09	1349	74,1
4,14	4,00	47,50	4'34,5	1304	76,8
		47,30	4'31,5	1284	77,8
		47,0	4'30,5	1272	78,6

Ecoulement de gaz

Les résultats obtenus sont réunis sur le tableau ci-après et sont reproduits graphiquement sur la figure 35.

L'interprétation de cette forme de courbe est délicate. Remarquons que P. GYRAUD (64)utilisant une telle paroi poreuse pour l'étude du débit en phase adsorbée a obtenu une courbe de débit présentant un certain nombre de "marches" pouvant provenir d'une hétérogénéité des dimensions des pores.

Cette hétérogénéité paraît se retrouver sur la courbe de perméabilité de la figure 35.

Ces résultats indiquent qu'il existe un assez fort pourcentage de pores ayant des dimensions bien particulières correspondant aux minima successifs de la courbe.

Le rayon moyen calculé à partir de la droite moyenne est de 3,5 c/μenviron.

Comportement des barrières d'oxydation anodique

Elaboration

Elles sont obtenues par attaque électrochimique de feuilles très fines d'aluminium, plongées dans un bain conducteur (67).

Ecoulement de gaz

Pour étudier les membranes en alumine d'oxydation anodique, nous les avons fixées sur le porte barrière par picéïnage.

Nous avons successivement employé deux membranes de caractéristiques perméamétriques sensiblement identiques, mais préparées de façon différente.

Les résultats sont comparables à ceux trouvés précédemment.

Alumine type I

Les résultats obtenus sont reproduits graphiquement sur les courbes de la figure 36.

La courbe expérimentale présentant deux minima très marqués, nous pourrons schématiser ce corps poreux par un 'évasement' correspondant au minimum à basse pression (5 cm de Hg) et par une striction responsable de l'autre minimum.

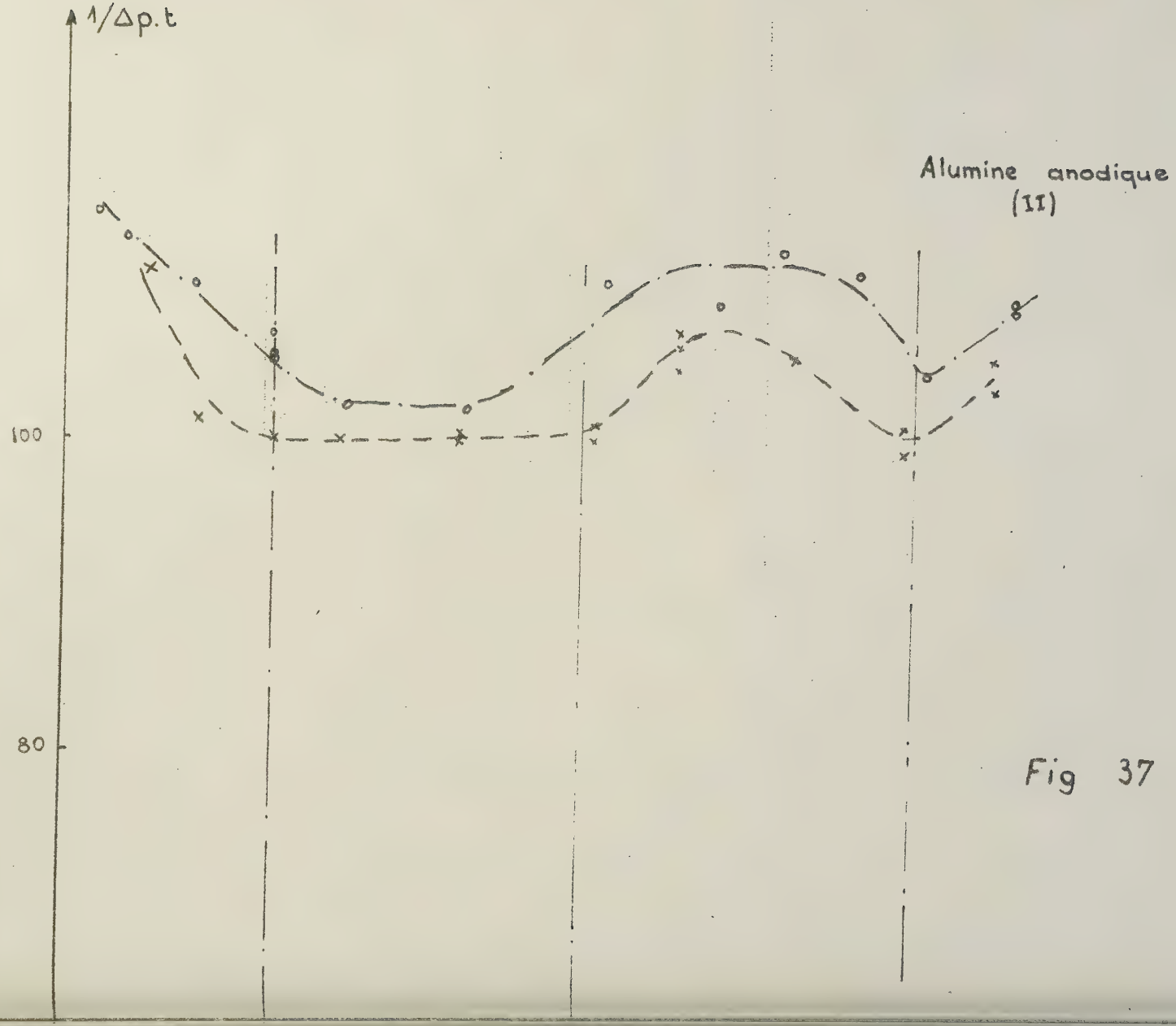


Fig 37

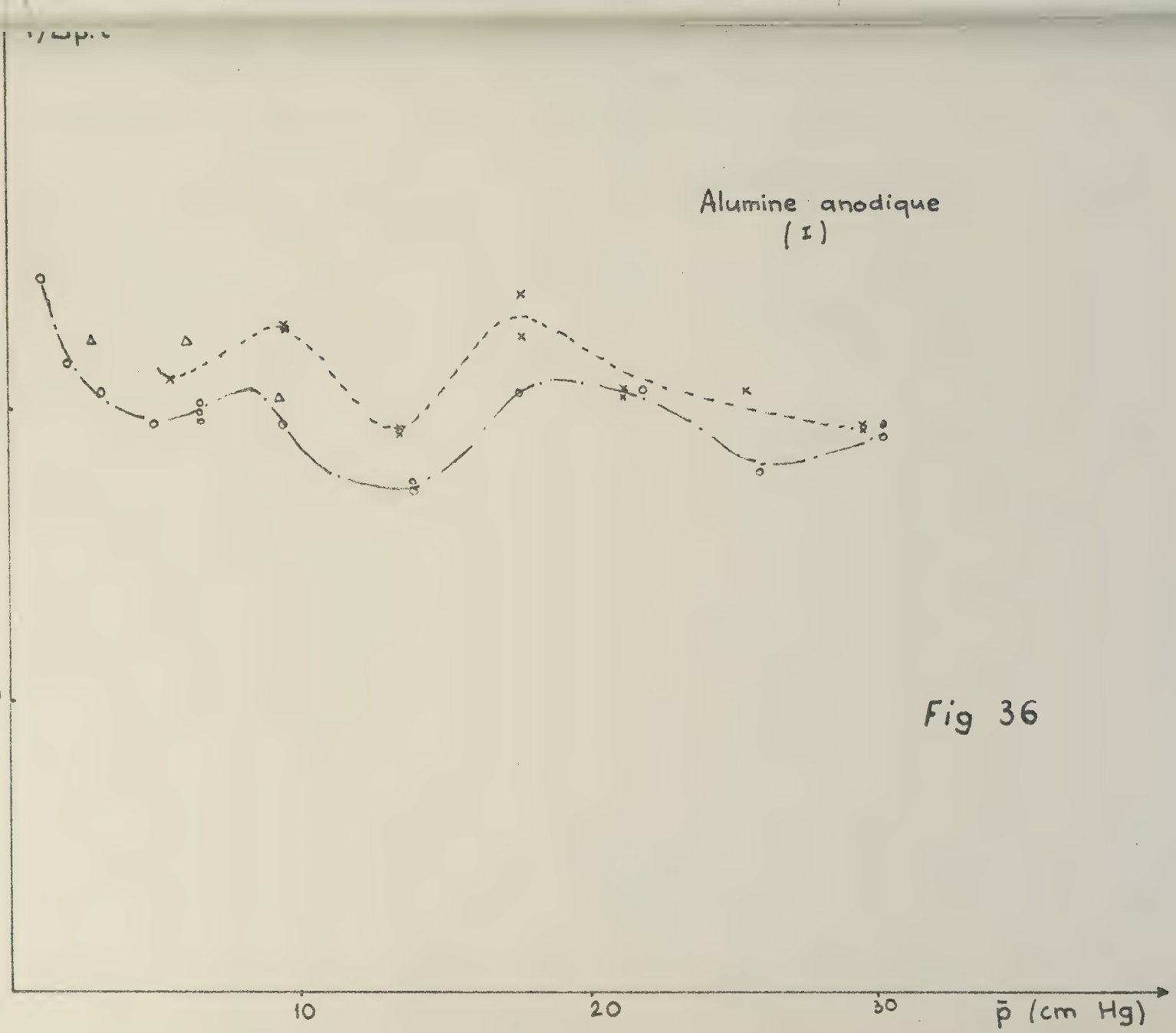


Fig 36

Perméabilité de l'alumine anodique II

P_{amont}	$\overline{P}_{cm\ Hg}$	$\Delta p_{mm\ huile}$	t	$\Delta p \cdot t \times 10^{\circ}$	$1/\Delta p.t$
30,38	30,17	63,25	2'33	9677	103,
27,26	27,10	51,30	2'29	9425	106,
23,69	23,56	39,60	3'16	10080	99,2
20,02	19,92	29,00	3'13	9901	101
17,23	17,07	49,10	3'59,5	9504	105,
12,81	12,72	28,75	3'40	9504	105,
9,01	8,84	51,60	5'18	9222	108,
6,84	6,74	31,25	5'26	9457	105
4,43	4,37	16,80	5'30	9570	104,
2,73	2,70	26,55	3'21	9834	101,
			3'23	9930	100,
			5'45,5	9933	100,
			5'49,5	10050	99,
			3'12,5	9933	100,
			3'13,5	9985	101,
			5'21	10030	99,
			5'20	10050	100
			3'48	9880	101,
			3'52	9940	100,
			5'36	8921	112
			5'39	9050	111,
31,05	30,83	65,55	2'20,5	9210	108,
28,12	27,95	57,30	2'16	9234	108,
25,88	25,72	55,35	2'54	9650	103,
23,40	23,23	47,80	2'54,5	9631	103,
21,34	21,23	39,70	3'09	9069	110,7
17,64	17,47	33,50	3'09,5	9055	110,
12,97	12,87	51,95	3'45,5	8952	111,
9,07	8,90	29,90	5'44,5	8912	112,
6,80	6,70	52,65	4'55	9883	101,
4,35	4,30	30,80	4'36	9246	108,
2,04	1,88	18,55	4'36,5	9248	108,
1,13	1,10	35,65	2'54,5	9065	110,
		14,65	2'56	9143	109,
			5'29	9237	101,
			5'29	9851	101
			3'06	9793	102
			3'05	9740	102
			5'04	9363	106,
			5'08	9486	105
			5'08	9486	105
			8'06	9015	110,
			8'05	9010	110,
			4'045	8806	113,
			4'01	8805	113,
			9'57	8746	114,

Cependant il doit exister un certain nombre de pores possédant une striction plus faible encore, la courbe de perméabilité s'infléchissant en effet pour de plus fortes pressions moyennes .

A partir de la courbe de perméabilité expérimentale, il n'est pas possible, dans ce cas, de déterminer, de façon valable un rayon moyen de pore.

alumine type II

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-après et traduits graphiquement par la courbe de la figure 37.

Cette courbe, présentant deux minima nets, est d'une interprétation aisée.

Le premier minimum ($\overline{p}$ = 11 cm de Hg) correspondant au rayon de corps de pore, le deuxième ($\overline{p}$ = 27 cm de Hg) au rayon de striction.

Le rayon de Wicke déterminé par perméamétrie est de un c/μ environ.

A partir de ces données, nous allons essayer de remonter à la structure du pore. Nous pouvons écrire :

$$r_w = \frac{\sum l_i / r_i^3}{\sum l_1 / r_i^4} = 1 \; c/\mu$$

Si nous appelons L la longueur totale du pore et L_1 la longueur de la striction, r_1 et r_2 les rayons respectivement de la striction et de l'évasement, nous avons :

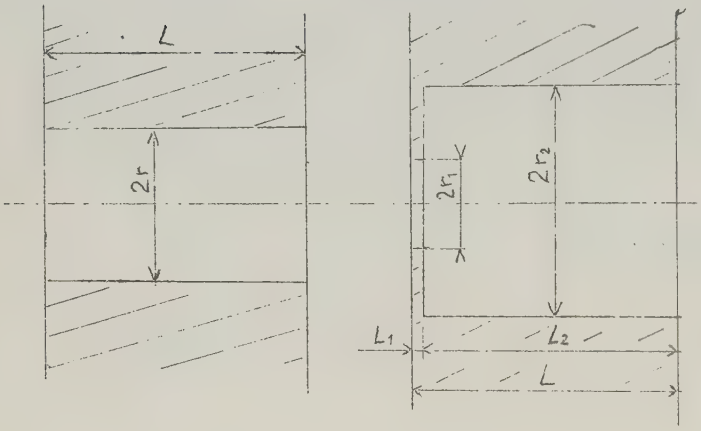
$$\frac{\dfrac{L_1}{r_1^3} + \dfrac{L - L_1}{r_2^3}}{\dfrac{L_1}{r_1^4} + \dfrac{L - L_1}{r_2^4}} = 1$$

Nous connaissons à l'aide de la courbe 38 le rapport r_1/r_2 des rayons extrêmes du pore. Ce rapport est égal à 2,5 environ.

Faisons encore une hypothèse, admettons que le minimum interpolé corresponde au rayon moyen de WICKE, intermédiaire -dans le cas

d'une association de capillaires en série- entre les rayons ext
de striction et d'évasement.

Ce minimum interpolé se trouve environ vers 17 cm de Hg



Les rayons des deux parties du po
sont alors :

- striction : 0,65 c/
- évasement : 1,60 c/

Ce qui implique :

$L_1 \neq 0{,}022\ L$

La représentation schématique du
est alors la suivante (fig. 38).

Comportement de pastilles en nickel microporeux

Constitution

Les disques utilisés, de type homogène, ont été préparé
compression directe de grains de nickel. Ils sont fixés par de
picéine sur le porte barrière.

Ecoulement de gaz

Les essais ont été effectués sur des disques désorbés s
vide à température ambiante pendant 48 heures.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau ci-ap
et reproduits sur la figure 39.

Le rayon moyen défini à partir de la droite correspondan
aux pressions supérieures à 7 cm de Hg est égal à 3,7 c environ

La courbe de perméabilité présente deux minima à basse
sion l'un pour p = 4 cm, l'autre pour p = 2 cm de Hg.

A partir de ces données et en faisant les mêmes hypothès
que dans le cas de l'alumine anodique, on trouve comme valeurs
tives des rayons de striction et d'évasement 2,5 et 5 c/.

Analyse des caractéristiques correspondant à la pastill

Au cours de l'étude des filtres de nickel, nous avons su
sivement trouvé :

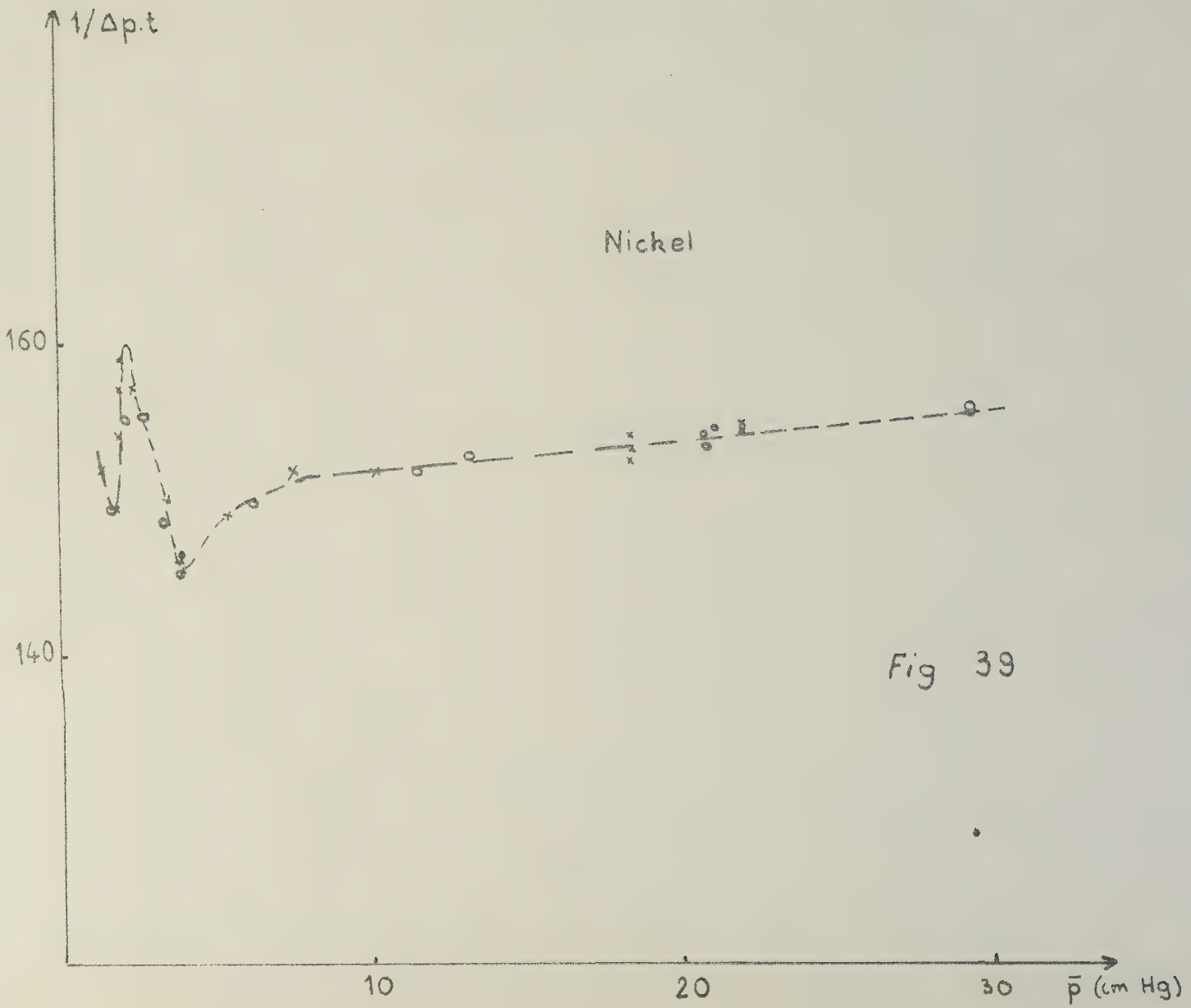


Fig 39

Perméabilité du Nickel

Plamont	$\bar{P}$ cm Hg	Δp mm huile	t (s)	$\Delta p.t$	$1/\Delta p.t$
21,8	21,64	49,95	129,2	64 54	155
21,8	21,64	49,90	129,7	64 55	155
18,2	18,08	35,90	180,4	64 82	154
17,8	17,68	35,05	186,4	6532	153
10,3	10,15	44,50	148	6586	152
10,2	10,05	43,75	150,4	6584	152
10,2	10,06	43,35	152,2	6598	152
7,5	7,41	26,70	246,5	6595	152
7,5	7,41	26,60	247,5	6579	152
5,76	5,58	55,05	129,2	7112	141
5,76	5,58	55,	129	7112	141
5,58	5,41	52,0	129,2	67,21	148
5,46	5,30	49,9	133,8	66,78	150
5,3	5,14	47,3	142	6720	149
3,9	3,78	35,6	193	6877	145
3,9	3,78	35,6	192	6841	146
3,53	3,43	30,3	220,2	6665	150
3,53	3,43	30,1	220,8	6650	150
1,9	1,84	18,45	341,2	6295	159
1,9	1,84	18,35	343,2	6298	159
1,9	1,84	18,1	349,2	6313	158
1,76	1,71	16,1	413,6	6659	150
1,76	1,71	16,0	414,2	6630	150
1,76	1,71	15,35	435	6677	150
1,76	1,71	14,7	449	6600	150
1,25	1,15	29,4	224,2	6591	152
1,25	1,15	29,4	225	6615	151

- 6,1 m^2/g comme surface spécifique,
- 52 % de porosité,
- rayon moyen : 3,7 c/μ, rayon de striction 2,5 c/μ, et rayon d'évasement 5 c/μ.

Détermination de la structure probable

En supposant le milieu homogène la structure la mieux adaptée aux résultats expérimentaux est la structure cubique simple.

En effet pour un tel assemblage la porosité est de 48 % environ alors qu'elle n'est que de 32 % pour le système cubique centré et de 26 % seulement pour un assemblage rhomboédrique.

Un autre type d'assemblage pourrait être envisagé ; celui analogue au cas de l'alumine, c'est-à-dire assemblage compact de grains élémentaires formant des amas eux-mêmes groupés de façon compacte.

Ce deuxième type semble peu vraissemblable, le microscope électronique n'ayant pas permis de déceler d'amas granuleux.

Détermination de la dimension des grains élémentaires

En supposant l'assemblage des granules sous la forme cubique simple, nous avons la relation :

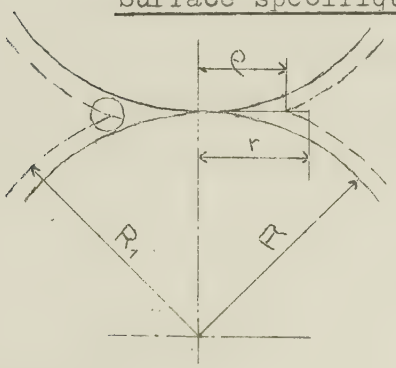
$$r_w = 0{,}76\ r_{grain}$$

Comme $r_w = 3{,}7$ c/μ, nous obtenons :

$r_{grain} \neq 4{,}9$ c/μ soit 490 angströms

Ce résultat est tout à fait en accord avec ceux déterminés par microscopie électronique.

Surface spécifique



Nous admettrons que les grains sont sphériques, en contact et non déformés par suite de la compression. Lors de la détermination de la surface du corps poreux, les atomes d'argon ne peuvent être adsorbés dans les failles plus petites que leur diamètre atomique. Il existe donc une zone, au voisi-

nage du contact entre grains où l'adsorbtion d'argon est impossi

Si d est le poids spécifique du matériau compact, et R des sphères en contact, (R exprimé en angströms) la surface réel de 1 g de corps poreux est :

$$S_{m^2/g} = \frac{1,5\ (2\ R^2 - 6\ R\ n - 3\ n^2)}{d\ .\ R^3}\ .\ 10^4$$

n : rayon atomique de l'argon.

En appliquant ces résultats au cas condidéré, (R = 500 d = 8,9) nous trouvons une surface théorique 6,5 m^2/g ce qui cor pond sensiblement au résultat pratique trouvé.

Nous avons montré plus haut que dans le cas de la struc cubique simple, le rapport des rayons extrêmes du pore est :

$$\frac{R_M}{r_m} \neq 2,15$$

Le rapport déterminé à partir de la courbe de perméabili est inférieur à cette valeur car, dans notre calcul, nous n'avo nu compte que des sections extrêmes du pore.

Comportement d'une membrane téflon

Obtention

Ces filtres sont obtenus par calandrage de grains de té (59), cet ensemble étant noyé sur une fine grille métallique qui donne une certaine rigidité à l'ensemble.

Ecoulement de gaz

Pour éviter tout déplacement de la membrane, nous l'avon scellée à l'araldite dans un support de laiton, ce dernier étant fixé sur le porte barrière de la façon habituelle.

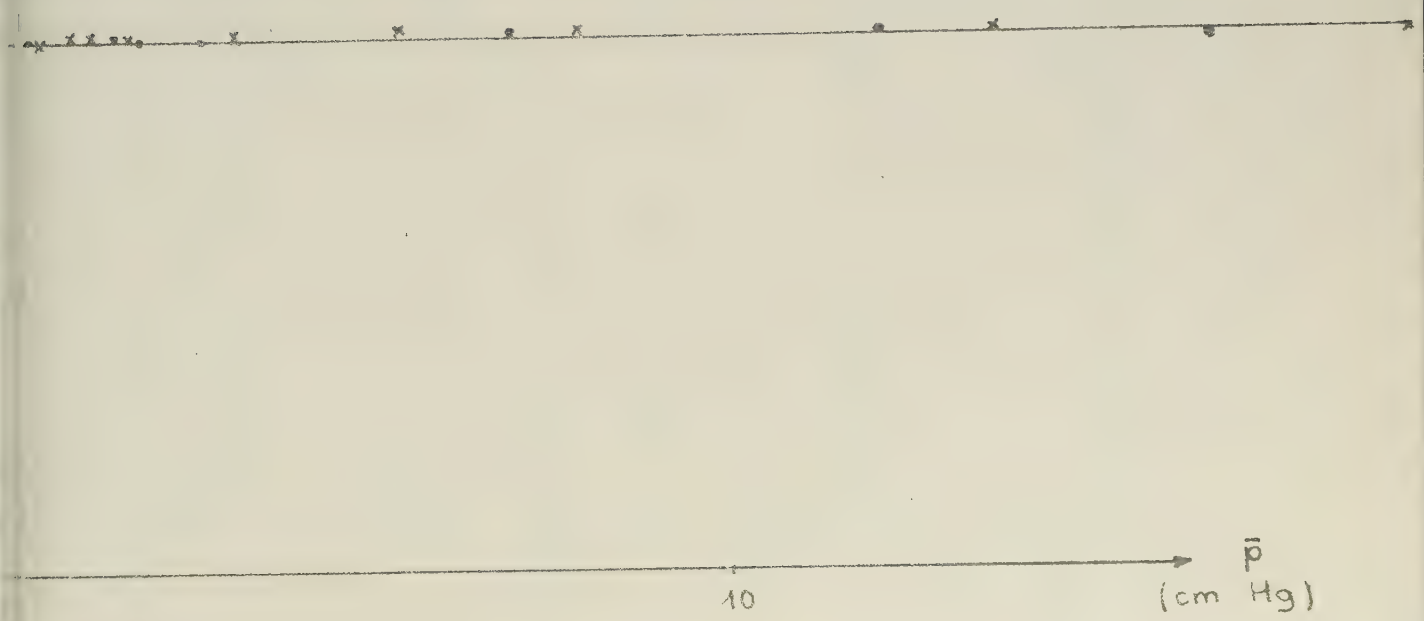
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci après et traduits graphiquement par les courbes de la figure 41.

La courbe de perméabilité se réduit dans ce cassensiblem

Δp.t

Téflon

Courbe n: 41



Perméabilité au téflon.

P_m cm Hg	P_m corrigée	Δp mm huile	t en s. 0,07 à 0,6	$\Delta p . t \times 10^{-2}$	$1/\Delta p$.
0,555	0,505	16,32	214,2	34,96	28,6
0,550	0,50	16,20	215,0	34,83	28,6
0,67	0,60	20,5	170,4	34,97	28,6
0,67	0,60	20,33	171,8	34,93	28,6
0,97	0,88	27,6	126,8	35,01	28,5
0,97	0,88	27,4	127,4	34,92	28,5
1,1+	1,10	12,15	288	34,99	28,
1,1+	1,10	12,05	289,0	34,83	28,
1,46	1,40	17,3	204,0	3505	28,
1,46	1,40	17,2	204,6	35,25	28,
1,66	1,60	21,	164,6	35,1	28,
1,66	1,60	20,9	168	35,13	28,
3,60	3,60	31,1	113	35,14	28,
7,22	7,13	27,7	124,8	34,5	28,
7,22	7,13	27,1	125,4	34,15	28,
0,635	0,57	20,16	177,4	35,76	27,9
0,635	0,57	19,97	179,2	35,78	27,9
0,93	0,84	26,5	135,4	35,83	27,9
0,93	0,84	26,4	135,4	35,72	28,0
1,335	1,28	18,5	192	35,48	28,
1,335	1,28	18,4	193	35,47	28,
1,65	1,57	25,4	138,8	35,28	28,
1,65	1,57	25,2	140,6	35,44	28,
2,1	2,02	23,0	153,4	35,25	28,
2,1	2,02	22,3	155,2	35,46	28,
2,06	2,00	22,1	162	35,75	27,
2,06	2,00	21,1	164,4	35,63	28,
3,41	3,40	17,5	200,2	35,17	28,
3,41	3,40	17,5	201,2	35,23	28,
5,65	5,55	22,2	158	35,06	28,
5,65	5,55	22,2	158,4	35,15	28,
7,88	7,85	39,8	88,2	35,10	28,
13,33	13,30	27,5	109,4	30,14	28,
13,33	13,30	27,4	111	30,16	28,
18,81	18,73	35	97,8	34,22	29,
18,81	18,73	34,9	98	34,20	29,

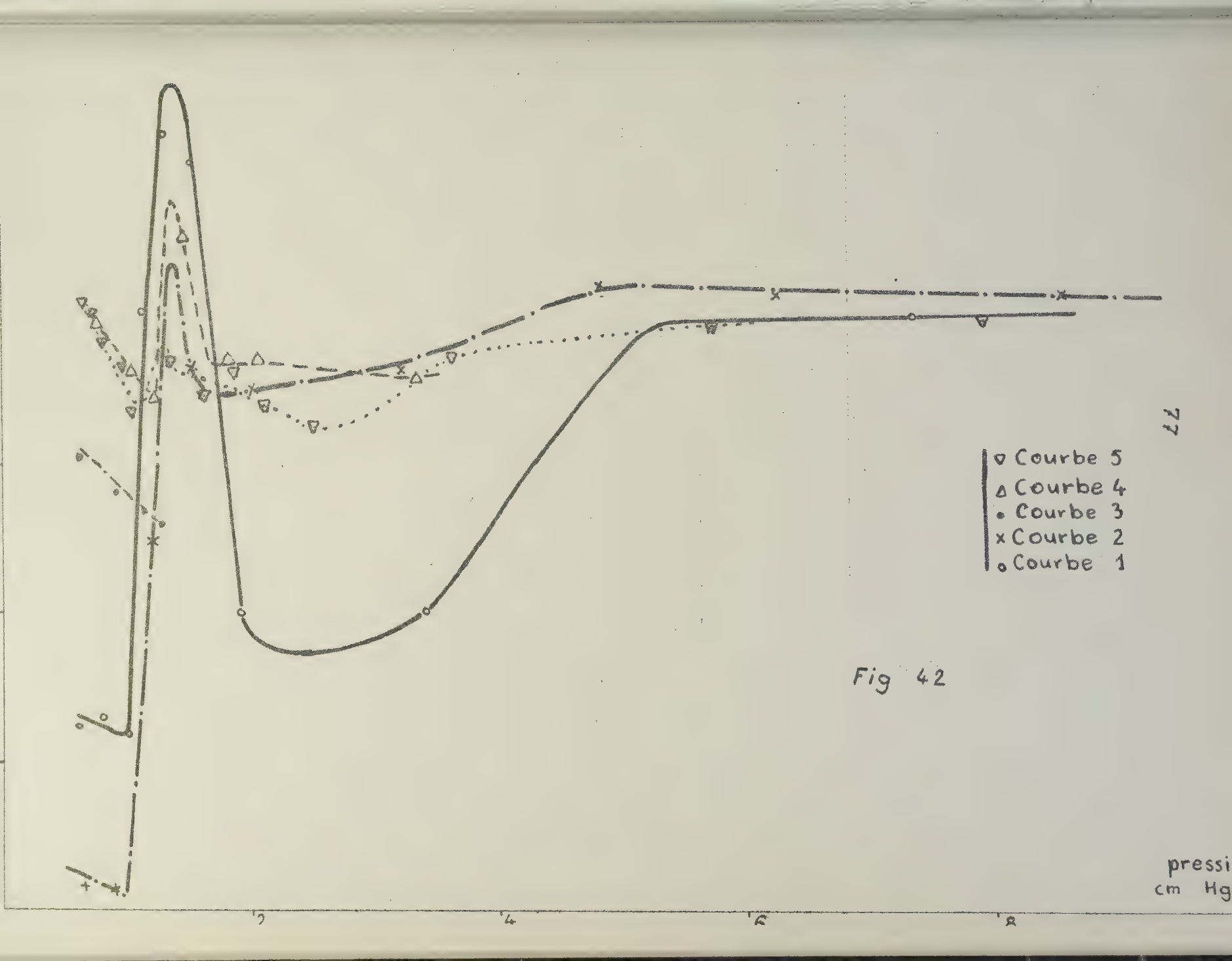


Fig 42

à une droite. Le rayon moyen calculé à partir de celle-ci est de environ.

L'obtention d'une droite expérimentale est en accord ave conclusions de POLLARD et PRESENT et de CARMAN. Ceci implique qu corps poreux ainsi testé possède une gamme assez étendue de dime de pores. Il en résulte une variation à peu près linéaire de la perméabilité en fonction de la pression.

Comportement d'une membrane en ester cellulosique

Une telle paroi poreuse, réalisée en ester cellulosique poreux, est habituellement employée en osmométrie. Celle que nou utilisée provenait de la Société MEMBRANFILTER.

Ecoulement de gaz

Les courbes de la figure 42 résument les résultats trouv

Nous notons la présence de deux minima respectivement po et 2 cm de mercure. Il faut cependant constater que la perméabil évolue quand on répéte l'expérience et la courbe représentative à s'aplatir, les variations de débit s'atténuent fortement.

Il est possible qu'avec une telle membrane, les effets d pression jouent un rôle important dans le comportement ultérieur de la barrière.

CHAPITRE II

ETUDE DES DEFORMATIONS DE CORPS PLASTIQUES POREUX

Généralités

Différents auteurs (15) (16) (17) (60) mentionnent une
tion de la texture de certains corps poreux au cours de traitem
divers. Elle est caractérisée, en général, par une diminution d
débit spécifique et par une variation du rayon de pore.

Plusieurs facteurs peuvent être onvisagés pour explique
tel phénomène :

- adsorption chimique donc irréversible du gaz sur les
  des pores,
- intéraction entre le gaz et les impuretés présentes s
  membrane,
- évolution de forme due à des transformations du matéri
- déformation sous l'effet des forces capillaires s'exe
  aux interfaces gaz-condensat ou gaz-solide.

Au cours de l'étude entreprise, nous avons essayé de mo
que les forces capillaires peuvent, dans certains cas, permettre
dépasser le seuil de déformation plastique du matériau.

L'utilisation de membrane à limite élastique relativeme
élevée et à faible viscosité doit permettre de mettre en évidenc
phénomène de façon particulièrement nette.

Nous avons recherché des corps poreux aussi inertes que
ble vis à vis des gaz et vapeurs, possédant des pores aussi fins
possible en vue d'obtenir des forces capillaires importantes. No
choix s'est arrêté à des membranes constituées de grains de téfl
(élaborés par polymérisation en émulsion) comprimés (59).

Ce corps poreux, soutenu par une grille métallique très
est particulièrement adapté aux mesures de débit car la courbe d
méabilité en fonction de la pression moyenne ne comporte pas d'a
lies.

Le choix de l'adsorbat est conditionné par les considéra
suivantes :

- tension de vapeur négligeable aux températures compris
entre - 80 et - 195° C.
- tension de vapeur importante à température ambiante.
- absence de réaction chimique entre la vapeur et le mat

Nous avons utilisé successivement l'iode et le fréon 112.

Etude générale de la méthode mise en oeuvre

Pour effectuer une détermination complète de déformation cinq étapes sont nécessaires.

- mesure des caractéristiques de la barrière avant tout traitement. Les caractéristiques envisagées sont au nombre de deux :
  - le débit limite extrapolé à pression nulle,
  - le rayon moyen de pore.
- dégazage poussé sous vide du matériau et traitement d'adsorption par la vapeur utilisée à une pression partielle égale à l'unité.

- action de cette vapeur pendant une durée au moins égale à celle nécessaire pour l'obtention de l'équilibre.
- désorption et dégazage poussé sous vide du corps poreux.

Ce temps est défini par un temps minimum à partir duquel la désorption peut être considérée comme complète.

- nouvelle détermination des caractéristiques de débit après ce cycle complet d'adsorption-désorption.

Le cycle en cinq étapes étant repris un certain nombre de fois.

I - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES AERODYNAMIQUES

Les mesures sont destinées à mettre en évidence l'évolution de la texture des filtres soumis à des traitements successifs d'adsorption-désorption.

L'appareil avec lequel nous effectuons les mesures de débit limite et de rayon moyen de pore est un perméamètre à air. Son principe est basé sur l'équation d'ADZUMI (2). Il doit d'autre part nous permettre de réaliser des pressions relatives de vapeur condensable comprises entre zéro et l'unité.

Il est construit de telle manière que les différentes phases d'adsorption et désorption puissent être réalisées successivement sans avoir à déplacer la barrière.

I - 1 Description de l'appareil

Comme le perméamètre ordinaire, il comporte (fig. 43) (

- deux ballons V_1 et V_2 dont les volumes définissent la dité de variation de la pression entre l'amont et l'a
- un manomètre différentiel à mercure,
- un robinet (2) isolant l'amont et l'aval et permettan galiser les pressions de part et d'autre du filtre,
- une canalisation dérivée sur laquelle se trouve placé corps poreux,
- à cet ensemble nous avons adjoint une canalisation an (B) reliée à la canalisation principale par le robine voies (1) et le robinet (6) et sur laquelle se trou tercalé le réservoir de réactif.

Le robinet trois voies (1) permet de mettre la barrière communication :

- soit avec les ballons de mesure,
- soit avec le récipient B.

Le robinet (3) assure le réglage de la pression dans le ballons de mesure, et le robinet (5) permet d'introduire de l'a en quantité désirée.

La mesure de la pression moyenne qui règne à l'intérieu rampe est effectuée au moyen du manomètre absolu M et du robine

Le manomètre classique en U a été remplacé par la suite un manomètre à volume constant d'une utilisation plus pratique.

En isolant le manomètre M du reste de la rampe grâce au net (7), nous évitons une cause d'erreur due à la variation de par variation de la hauteur de la colonne de mercure.

I - 2 Détermination de la perméabilité pour une pression donnée

Soient V_1 et V_2 les volumes amont et aval (comprenant ba et rampe) dans lesquels règnent les pressions de gaz p_1 et p_2.

Nous pouvons écrire que la différence de pression Δp est à :

$$\Delta p = R \cdot T \cdot \left(\frac{n_1}{V_1} - \frac{n_2}{V_2} \right) \qquad (1)$$

d'où :

$$d\,\Delta p = R \cdot T\, dn \cdot \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) \qquad (2)$$

n_1 nombre de molécules dans V_1

n_2 " " " V_2

Divisons les deux membres de l'équation (2) par $dt \cdot \Delta p$, il vient :

$$\frac{1}{dt} \cdot \frac{d\,\Delta p}{\Delta p} = R \cdot T \cdot \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta p} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) \qquad (3)$$

Mais le débit G est égal à dn/dt (variation du nombre de molécules en fonction du temps), et la perméabilité K est égale à $G/\Delta P$ (débit rapporté à l'unité de différence de pression).

L'équation (3) s'écrit alors :

$$\frac{1}{dt} \cdot \frac{d\,\Delta p}{\Delta p} = K \cdot R \cdot T \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} \qquad (4)$$

soit :

$$\frac{d\,\Delta p}{\Delta p} = K \cdot R \cdot T \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} \qquad (5)$$

En intégrant de t = 0 à t, nous obtenons :

$$\mathrm{Log}_{(e)} \frac{\Delta p_t}{\Delta p_o} = K \cdot R \cdot T \frac{V_1 + V_2}{V_1 - V_2} \qquad (6)$$

$$\mathrm{Log}_{(e)} \frac{\Delta p}{\Delta p_o} = A \cdot t \qquad (6')$$

Ceci est valable pour une pression moyenne $\overline{p}$ définie par

$$\overline{p} = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Pour une pression donnée p, le terme $\mathrm{Log}\,\Delta p/\Delta p_o$ varie linéairement en fonction du temps. Cette droite passe par l'origine quelle que soit la valeur de p.

Le coefficient angulaire de cette droite, contient le f
$K_{(p)}$ donc si nous différentions l'équation de cette droite, en
tion du temps nous aurons :

$$\frac{d}{d\,t}\ \mathrm{Log}_{(e)}\ \frac{\Delta p}{\Delta p_o} = K_{(p)} \cdot R \cdot T \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} = A \quad (7)$$

Il vient alors :

$$K_{(p)} = A \cdot \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{R\,T} + C^{te} \quad (8)$$

La perméabilité à la pression $\overline{p}$ est égale au produit de
pente de la droite (6') par un coefficient constant quel que s
$\overline{p}$ (pour un appareil donné) égal à :

$$\frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{R\,T}$$ augmenté d'un terme constant.

I - 3 Détermination de la perméabilité en fonction de la pressio

Le circuit de mesure utilisé est le circuit V_1, (1), A,
V_2. Une fois le vide réalisé dans l'appareillage, on ferme les r
(2), (4), (6) et (7). On introduit à l'aide de la petite vanne (
une certaine quantité d'air sec de façon à dépasser légèrement l
différence de pression devant correspondre au temps t = 0 de la
mesure.

Nous fermons ensuite le robinet (5) et laissons diffuser
gaz à travers la barrière. Nous notons les temps de passage aux
rentes ordonnées choisies (déclanchement du chronomètre pour t =
lecture pour $\Delta\overline{p}_1$, $\Delta\overline{p}_2$ ...)

On effectue ensuite la mesure de la pression moyenne apr
avoir égalisé la pression dans les deux ballons en ouvrant (2).
mesurant cette pression, il est nécessaire d'apporter une correc
due à la détente dans le volume mort du manomètre à volume const

On effectue ainsi une série de mesures à différentes pre
moyennes en prenant la précaution de vider à chaque fois le volu
mort du manomètre avant la lecture de pression moyenne.

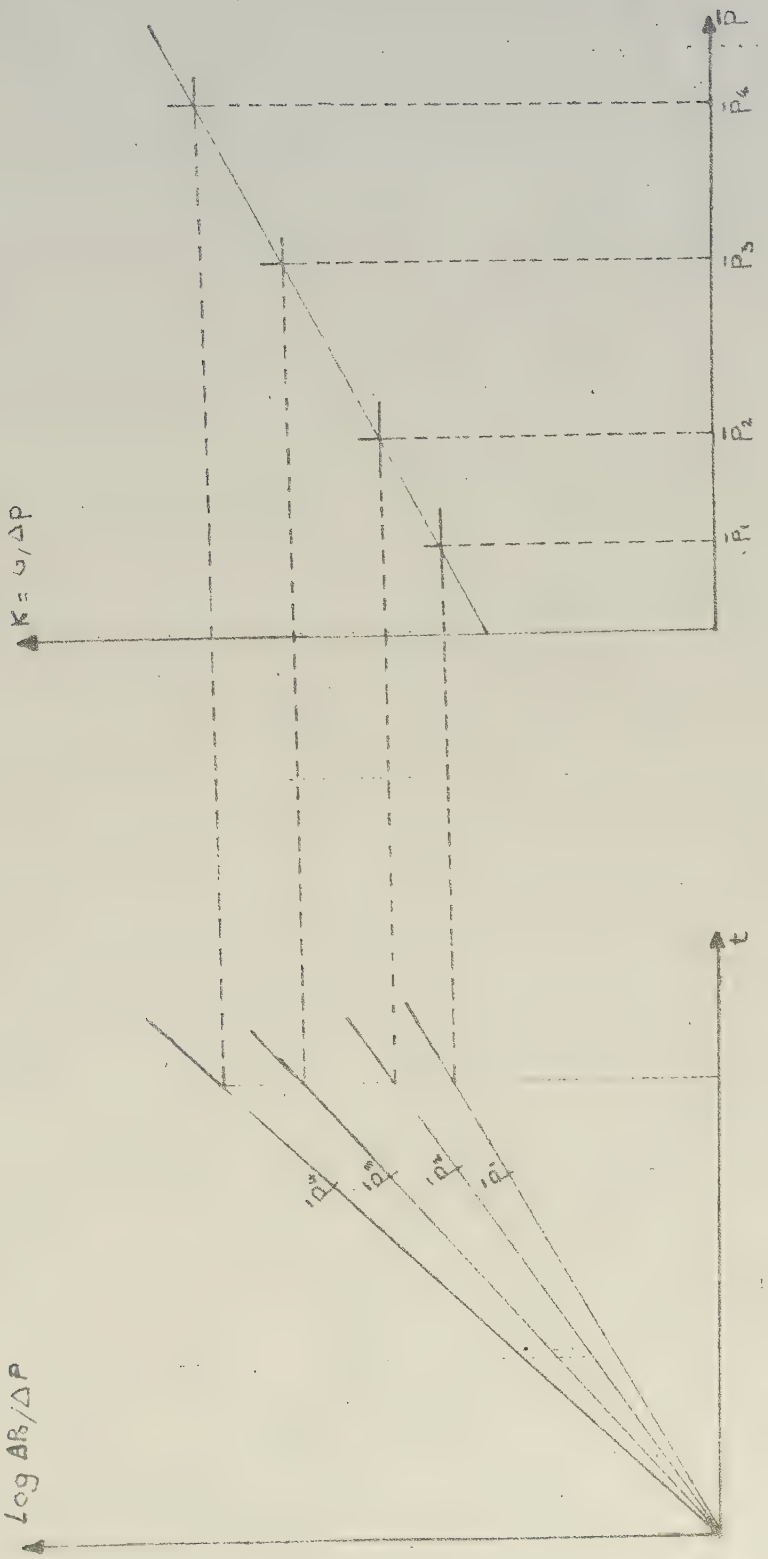


Fig 44

En portant pour chacune des pressions moyennes utilisées ..... $\overline{p}_n$, les valeurs de $\text{Log}\,\Delta p/\Delta p_o$ en fonction du temps, on o un faisceau de droites passant par l'origine (figure 44).

Nous coupons ensuite ce faisceau par une verticale t = a nous portons sur un graphique les ordonnées des points ainsi dé en fonction des pressions moyennes qui leur correspondent figur

On obtient ainsi la courbe :

$$K \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} \cdot R\,T \cdot a = f(\overline{p})$$

Dans la suite nous désignerons par temps de coupure cet a.

I - 4 Détermination du rayon moyen de pore

Nous pouvons écrire, d'après ADZUMI :

$$K_{(\overline{p})} = \frac{G}{\Delta p} = \frac{\overline{p}\,\overline{r}^4}{8\eta L\,R\,T} + \frac{4\,\overline{r}^3}{3\,L}\sqrt{\frac{2\pi}{M\,R\,T}} = A\,\overline{p} + B$$

$\overline{r}$: rayon moyen de pore (tous les pores groupés en parallèle s supposés avoir ce rayon moyen).

L : épaisseur de la membrane filtrante (les pores sont supposé tous la même longueur égale à l'épaisseur du filtre).

Effectuons le rapport A/B. Il vient :

$$\frac{A}{B} = \overline{r}\sqrt{\frac{\pi M}{2\,R\,T}} \cdot \frac{3}{32} \cdot \frac{1}{\eta}$$

d'où :

$$\overline{r} = \frac{32 \cdot \eta}{3}\sqrt{\frac{2\,R\,T}{\pi M}} \cdot \frac{A}{B}$$

Le rayon moyen est donc défini à un coefficient près par rapport A/B, A et B étant explicités dans les mêmes unités arbi

Pour l'air à 25° C, on a :

$\eta = 183{,}2 \cdot 10^{-6}$ poise

soit $\overline{r}_{(p)} = \frac{A}{B} \cdot 34{,}3$

A 50° C $\eta = 195{,}1 \cdot 10^{-6}$ poise

soit $\overline{r}_{(p)} = \frac{A}{B} \cdot 36{,}4$

A : pente de la droite de perméabilité,

B : ordonnée à l'origine de cette droite.

I - 5 Débit limite D

C'est une grandeur caractéristique qui représente le débit de KNUDSEN d'un filtre.

Il est égal au débit qu'aurait l'unité de surface de barrière soumise à une différence de pression unité (un centimètre de mercure dans notre cas) sous "une pression moyenne nulle".

Il est représenté à un coefficient près par l'ordonnée à l'origine de la courbe de perméabilité.

$$D = \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{R\,T} \cdot \frac{1}{a} \cdot B \cdot \frac{1}{S}$$

S : section droite de la barrière,

a : temps de coupure du faisceau de droites $\text{Log } (\Delta p_o / \Delta p) = g\,(t)$,

B : ordonnée à l'origine de la courbe $K = f\,(p)$.

Si a, le temps de coupure, est exprimé en minutes le débit limite D sera exprimé en mole/cm^2. mn . cm de Hg.

En résumé pour effectuer une détermination complète de perméabilité nous avons successivement à tracer :

- un faisceau de droites $\text{Log } (\Delta p_o / \Delta p) = g\,(t)$ passant par l'origine,

- une droite de perméabilité :

$$\frac{d}{d\,t}\left(\text{Log}\left(\frac{\Delta p_o}{\Delta p}\right)\right) = f(\overline{r}) = K \cdot C$$

I - 6 Corrections

I - 6 - 1 Corrections de pression moyenne

Soient V_1 et V_2 les volumes amont et aval ; p_1 et p_2 les pressions correspondantes au temps t = 0.

Nous pouvons écrire que la pression d'équilibre est :

$$p_e = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Dans le cas où les volumes sont sensiblement identiques on a :

$$\overline{p} = p_e = \frac{p_1 + p_2}{2} \qquad \overline{p} \text{ : pression moyenne}$$

Si les volumes sont relativement différents, nous pouvons poser :

$$V_1 = V \quad \text{et} \quad V_2 = V + u$$

Il vient alors :

$$p_e = \frac{p_1 + p_2 + 2u/V}{2 + u / V}$$

Si nous désirons que l'erreur commise soit inférieure à 1 %, nous écrirons par exemple :

$$p_e \; 1{,}01 \leqslant (p_1 + p_2) / 2$$

Cette inéquation ne peut se résoudre sans faire de suppositions quand aux valeurs des pressions p_1 et p_2.

La plus forte erreur aura lieu pour la plus forte valeur de p ; dans nos conditions expérimentales, ce sera pour :

p_2 (max.) = 70 cm de Hg

p_1 (max.) sera alors de 60 cm de Hg

On obtient finalement :

$$\frac{u}{V} \leqslant 0{,}3$$

Pour les faibles pressions (p_1 = 10 cm, p_2 = 20 cm de Hg) la condition se réduit à :

$$\frac{u}{V} \leqslant 0{,}062$$

Pour que la correction soit négligeable il faut et il suffit que $\frac{u}{V} \leqslant 0{,}06$.

Dans le cas où le volume V est de 1 litre, une correction ne sera à envisager que si $u \geqslant 60\ cm^3$.

I - 6 - 2 Correction due à l'emploi du manomètre à volume constant

Le manomètre à volume constant offre l'avantage de présenter une correction très simple. En effet si p est la pression moyenne dans l'enceinte, lorsque nous allons la mesurer il va y avoir détente d'un volume W toujours le même (celui de l'enceinte) à un volume W'.

Nous avons :

W' - W = m volume mort du manomètre.

m est le volume compris entre le robinet (7) et le repère fixe du manomètre.

La pression moyenne vraie sera donc :

$\overline{p}$ = pression lue . W' / W

Dans le cas où l'on utiliserait un mano en U séparé de l'enceinte par un robinet la correction à apporter fonction de la pression serait calculable mais plus compliquée que dans le cas du mano à volume constant.

I - 6 - 3 Erreur due à la variation de volume au cours des mesures perméamétriques.

Lors de l'écoulement d'un gaz à pression moyenne constante et à différence de pression régulièrement variable dans le temps les volumes V_1 et V_2 ne sont pas constants.

En effet lorsque la pression varie la hauteur de mercure varie dans le manomètre différentiel, il en résulte une variation des volumes amont et aval.

Soit dh la variation de niveau mesurée sur l'une des branches du tube manométrique.

La variation de volume résultant est :

dh . s (section du tube manomètre).

Soient V_1 et V_2 les volumes amont et aval au temps t = 0 au temps t ils sont devenus

$$V'_1 = V_1 + dh\ s \quad \text{et} \quad V'_2 = V_2 - dh\ s$$

Si d'autre part nous avions au temps t = 0 n_1 et n_2 molé de part et d'autre, au temps t nous en aurons :

$$n'_1 = n_1 + dn \qquad n'_2 = n_2 + dn$$

Nous pouvons écrire :

$$d(\Delta p) = RT\left(\frac{n_1}{V_1} - \frac{n'_1}{V'_1} - \frac{n_2}{V_2} + \frac{n'_2}{V'_2}\right) = RT\left(\frac{V_1\, dn + n_1\, s\, dh}{V_1\,(V_1 + s\, dh)}\right) + \left(\frac{V_2 dn}{V_2\,(V\right.$$

Soit :

$$d(\Delta p) = RT\ \frac{dn\,(V_1+V_2) + s\,dh\,(p_2\,V_1 + p_1 V_2) + (s\,dh)^2\,(p_2-p_1)}{V_1\,V_2 + s\,d\,h\,(V_2 - V_1) - s\,dh^2}$$

La différence des volumes étant faible nous pouvons, au d minateur, négliger devant $V_1\ V_2$ les termes du second ordre, de m au numérateur, nous pouvons négliger les termes du second ordre.

L'équation (1) s'écrit alors :

$$d(\Delta p) = \frac{R\ T\,(dn\,(V_1 + V_2) + s\,dh\,(p_2\,V_1 + p_1\,V_2)}{V_1\ V_2} \qquad (2)$$

En posant $dh = \frac{1}{2}\, d(\Delta p)\ .\ 1/13\,300$ (pression exprimée en et en divisant par $V_1 V_2$ les deux membres

$$d(\Delta p)\left(1 - \frac{s\ .\ \bar{p}}{13300.V}\right) = RT\ dn\ \frac{V_1 + V_2}{V_1\ V_2} \neq\neq RT\ dn\ .\ \frac{2}{V} \qquad (3)$$

Divisons les deux membres de (3) par dt $.\Delta p$, il vient :

$$\frac{d}{d\ t}\ \mathrm{Log}\ \frac{\Delta p}{\Delta p_o}\ \left(1 - \frac{s\ .\ \bar{p}}{13300\ V}\right) = 2\ \frac{T}{V}\ .\ K_p \qquad (X)$$

Cette équation est analogue à l'équation (7) mais nous voyons apparaître un terme correctif égal à :

$\frac{s\,\bar{p}}{13300\,V} = \frac{s\,\bar{p}}{V}$ si $\bar{p}$ est exprimé en cm de Hg.

Cette équation est d'autant plus importante que la pression est plus élevée et le volume des ballons plus faible.

Calculons par exemple l'erreur commise sur une mesure de perméabilité effectuée à $\bar{p}$ = 10 cm et 50 cm de Hg, le volume étant égal à 1 litre.

∅ du tube manomètre	section	correction pour $\bar{p}$ = 10 cm	pour $\bar{p}$ = 50 cm Hg
4 mm	0,13 cm^2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
6 mm	0,28 cm^2	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
8 mm	0,50 cm^2	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
10 mm	0,79 cm^2	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
17 mm	2,27 cm^2	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$

Cette correction toujours soustractive implique que les rayons non corrigés sont toujours trop grands.

I - 6 - 4 Corrections de viscosité

La viscosité des gaz n'est pas une constante, elle varie avec la température et la pression.

Si la température peut facilement être régulée, la pression varie nécessairement au cours de nos expériences.

La variation de viscosité en fonction de la pression est relativement importante : 5 % environ de 1,5 mm à 760 mm de mercure à 15° C.

Cependant dans la zone de pression dans laquelle nous travaillons (de 10 à 60 cm de Hg) cette variation n'est que de 0,5 % au maximum ; aussi est-elle négligeable.

La variation de viscosité en fonction de la température calculée à partir de la formule de SUTHERLAND :

$$\eta = \frac{A\sqrt{T}}{1 + \frac{B}{T}}$$

L'erreur est négligeable pour les variations de températures qui vent exister, notre installation étant thermostatée.

La variation de pression correspondante est également fa en effet :

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

A température ambiante si dT = 1°, la variation relative pression est de 3°/°° environ.

I - 7 Etalonnage du perméamètre

Deux méthodes différentes peuvent être mises en oeuvre.

I - 7 - 1 Jaugeage à l'eau (au mercure si l'on désire une plus précision).

On effectue sur les différentes parties de l'appareil un termination pondérale ou volumétrique de la quantité d'eau nécess pour les remplir. Cette méthode présente toutefois l'inconvénient nécessiter le démontage de l'appareil.

I - 7 - 2 Jaugeage à l'air

C'est une méthode simple et rapide, utilisable sur l'app en état de marche. Pour procéder à cette opération on remplace la brane par une feuille métallique non poreuse et l'on branche à la sortie du robinet (5) un ballon étalonné de volume connu et muni d robinet trois voies permettant de faire entrer de l'air dans le ba en le laissant branché sur l'appareil.

On fait le vide dans la rampe et l'on fait entrer l'air d le ballon jaugé, on mesure la pression puis par détentes successi on détermine le volume V_1 et le volume $V_2 + m$ (m volume mort du manomètre).

On peut apprécier le volume mort par correspondance ou mi encore on peut, en reliant le ballon jaugé à la sortie du robinet

II - ETUDES PRELIMINAIRES

II - 1 Matières premières

II - 1 - 1 Téflon

Les membranes poreuses ont été réalisées par calandrage de particules élémentaires de tétrafluoréthylène.

II - 1 - 2 Iode

L'iode employé a été bidistillé. Sa tension de vapeur à différentes températures est :

t° C	0°	10°	20°	30°	40°	50°
p en mm de mercure	0,030	0,060	0,25	0,469	1,025	2,154

La formule de Dewar (61) permet une interpolation aisée

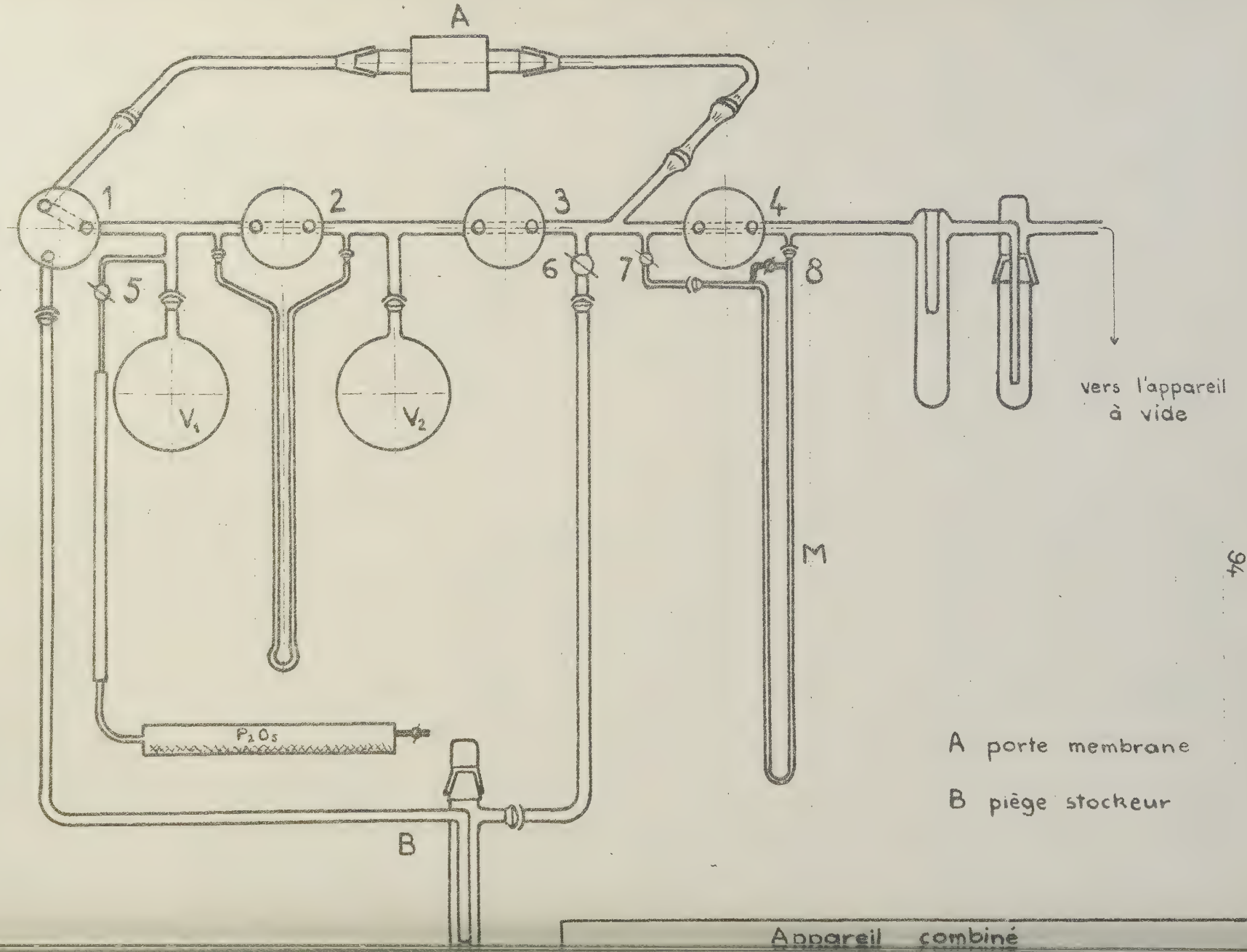
$$\log_{10} p_o = 10{,}0292 - \frac{3137}{T} \quad (p_o \text{ en mm de Hg})$$

II - 1 - 3 Air

Pour nos mesures de perméamétrie, nous avons utilisé l'air bien qu'il contienne diverses impuretés telles que l'eau car c'est le fluide le plus facile à mettre en oeuvre.

Ses caractéristiques à l'état standard sont bien connues. Sa viscosité sous une pression de un atm. est donnée dans le tableau ci-dessous :

T° C	Viscosité . 10^7 poise
0°	170,9
10°	175,9
20°	180,8
30°	185,6
40°	190,4
50°	195,1



A porte membrane

B piège stockeur

Appareil combiné

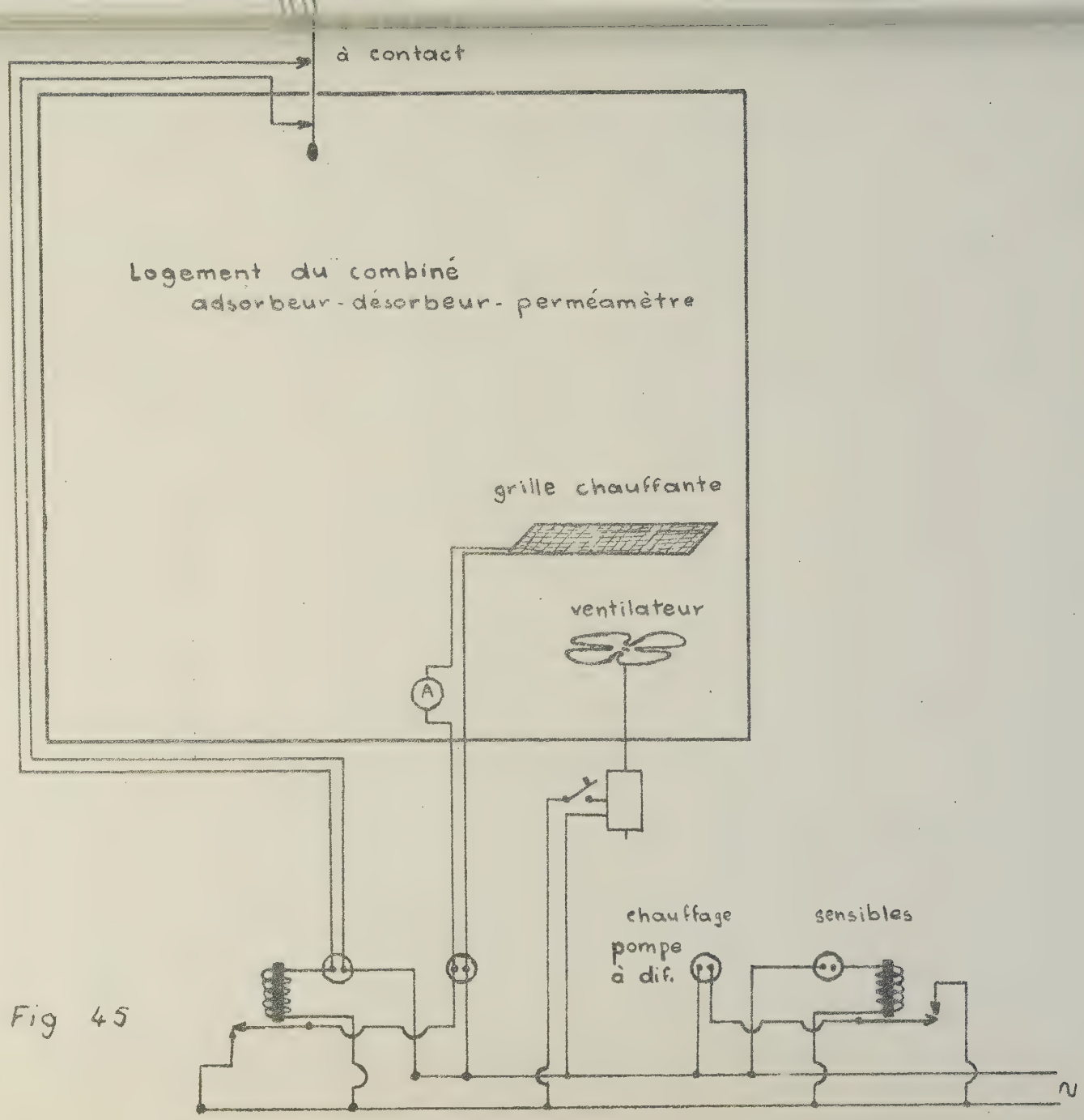

à contact
Logement du combiné
adsorbeur - désorbeur - perméamètre
grille chauffante
ventilateur
A
chauffage
pompe
à dif.
sensibles
N

Fig 45

La régulation comprend (fig. 45) :

- une grille chauffante de 700 W sur laquelle circule l'ai brassé par un ventilateur,

- un thermomètre à contact relié à un relais électronique,

- une enceinte thermostatique, réalisée sur cinq côtés par des panneaux d'isorel épais, la sixième face (l'avant) étant cons tuée par une paroi de plexiglass, dans laquelle ont été prévus de sages sur lesquels s'ajustent des gants de caoutchouc permettant tuer les diverses manipulations nécessaires sans admettre l'air f Cette cage thermostatique est suffisamment vaste pour constituer réserve d'air chaud utilisable pour les mesures de perméabilité.

Un panneau mobile a été découpé dans la face arrière afin pouvoir procéder aux opérations de piègeage.

II - I - 4 Graisses

L'iode, métalloïde très réactif, attaque les graisses soit substitution, soit par fixation directe sur les liaisons non satu nous avons dû abandonner les graisses Apiézon rapidement attaquée

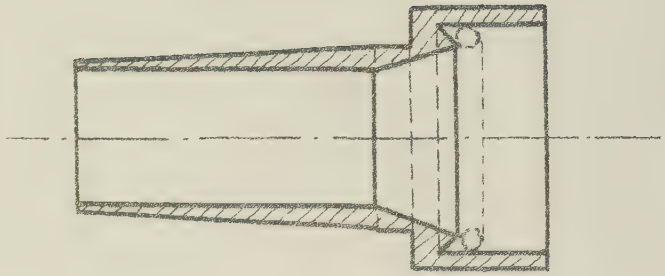
La graisse Fluorub A de l'I.C.I. a une bonne tenue à l'iod elle a cependant le défaut majeur de distiller sous vide ce qui l rend inadaptée à notre technique. Notre choix s'est porté sur la silicone qui absorbe l'iode mais ne semble pas attaquée et présen une excellente tenue aux températures élevées.

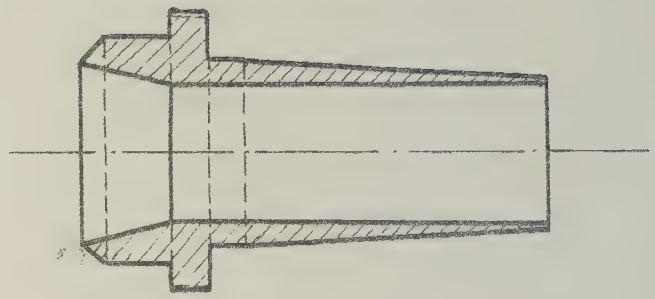
II - 2 Fixation de la membrane

La membrane est montée entre deux disques de laiton de for spéciale (fig. 46), elle est fixée de façon définitive par scelle à l'araldite sur ses deux faces. Le bloc ainsi réalisé est ensuit dans le porte-barrière entre joints toriques (figure 47).

II - 3 Essais de reproductibilité

Afin d'éviter d'attribuer à une action capillaire l'effet d'une variation naturelle possible de la texture de la membrane, avons étudié l'évolution de celle-ci dans le temps.





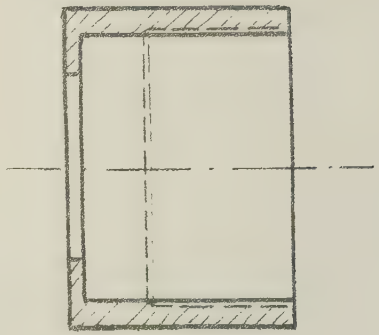
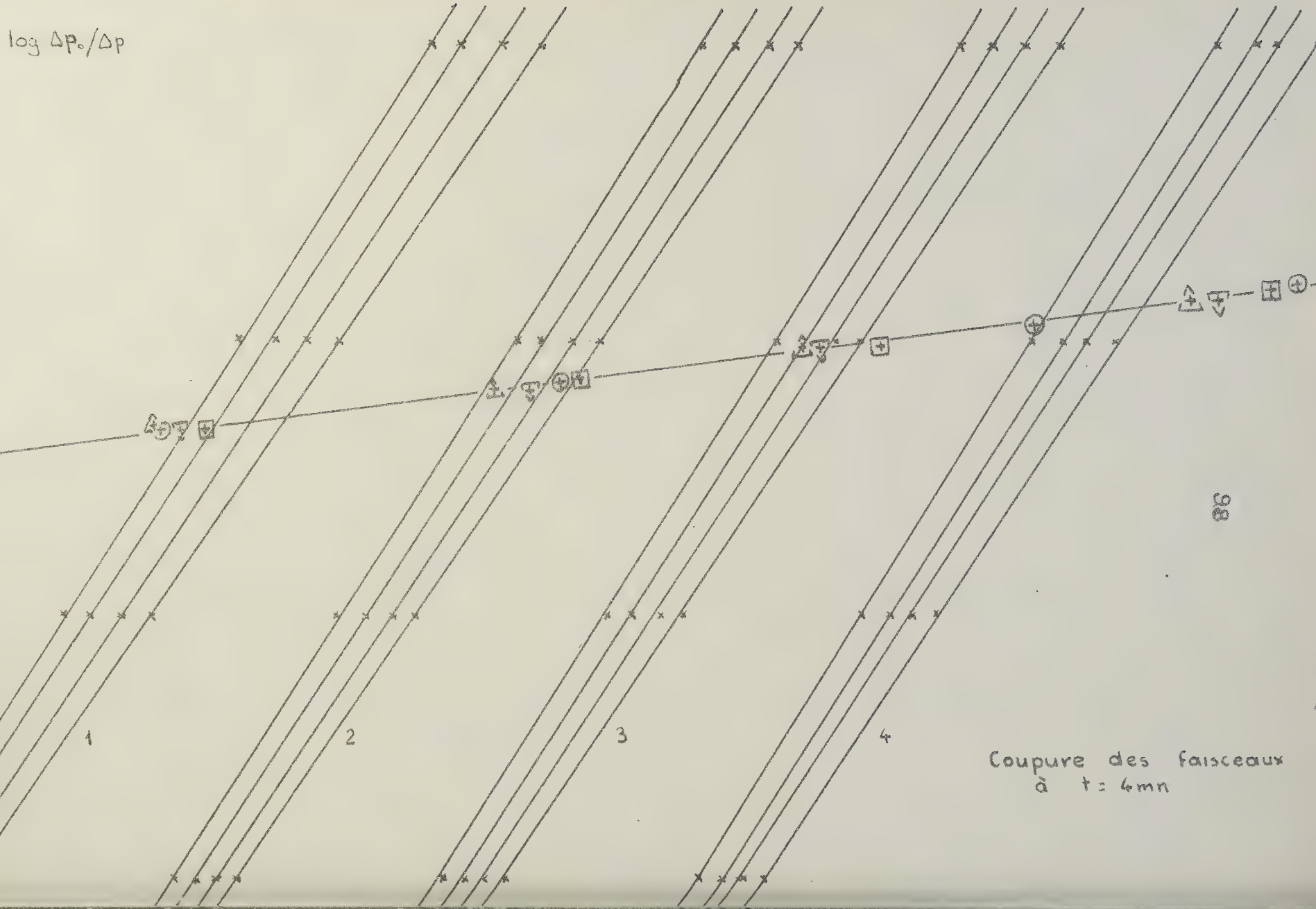


Fig 47

Porte-membrane

pour disques circulaires de Ø 30mm

Fig 46


log ΔP₀/ΔP
1
2
3
4
Coupure des faisceaux
à t = 4mn

Nous avons ainsi procédé à la détermination des perméabilités sur la même membrane à des époques différentes.

Les résultats sont reproduits graphiquement (fig. 48), les mesures ont été effectuées à la température constante de 25° C. Le premier faisceau correspond à la première détermination, le second faisceau à une mesure faite presque consécutivement, le troisième représente une expérience effectuée un jour plus tard, le quatrième faisceau a été tracé cinq jours plus tard. Les temps portés à l'échelle des abscisses sont ceux qui correspondent au premier faisceau, pour chacun des faisceaux suivants, l'origine des temps est décalée chaque fois de 50 secondes.

Chacun des faisceaux ainsi tracés correspond à une détermination perméamétrique complète, chacune des droites représente les variations de $\log \frac{\Delta p_o}{\Delta p}$ en fonction du temps pour une pression moyenne donnée.

Les points d'intersection de chacune des droites et de la verticale t = 4 mn 10 s, portés en fonction de la pression moyenne leur correspondant permettent de tracer la courbe $A\,\overline{p} + B$ proportionnelle à la perméabilité de la paroi poreuse.

Les droites ainsi tracées pour chacun des faisceaux sont toutes sensiblement confondues. Ceci nous montre que la reproductibilité des résultats n'est pas fonction du temps.

III - ACTION DE L' IODE

III - 1 Manipulations à 25° C

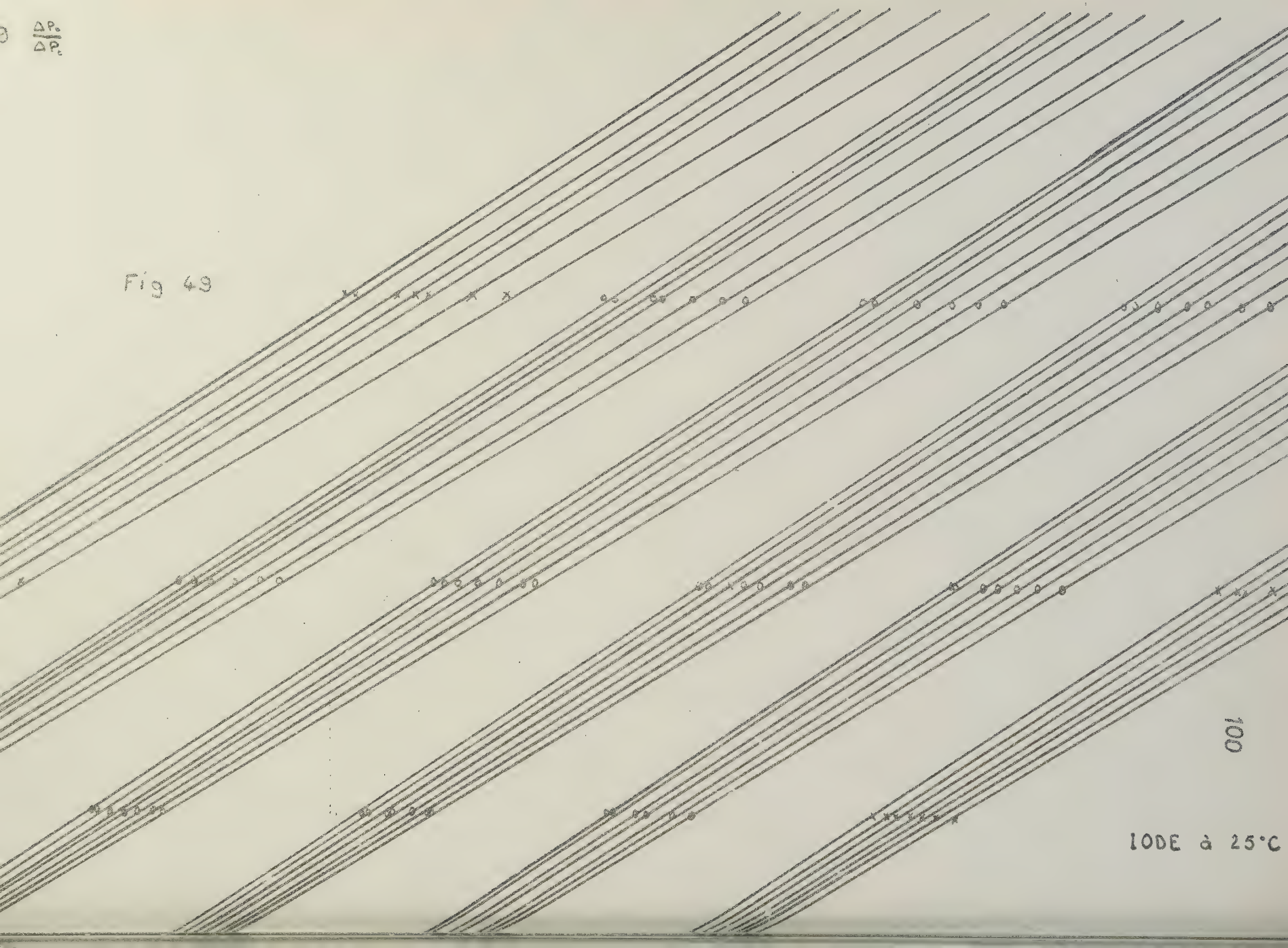
Mode opératoire

Après avoir désorbé la membrane sous vide pendant 48 heures, en piègeant à l'azote liquide de façon à éliminer les gaz, les vapeurs et même les liquides adsorbés sur les parois des pores, nous avons effectué une première mesure de perméabilité.

Nous avons désorbé à nouveau la barrière pendant quelques heures, puis nous avons isolé les parties de la rampe devant se trouver en contact avec les vapeurs d'iode (portion (1), A, (6), B) et nous avons laissé la vapeur baigner la membrane.

$\frac{\Delta P_0}{\Delta P_s}$

Fig 49



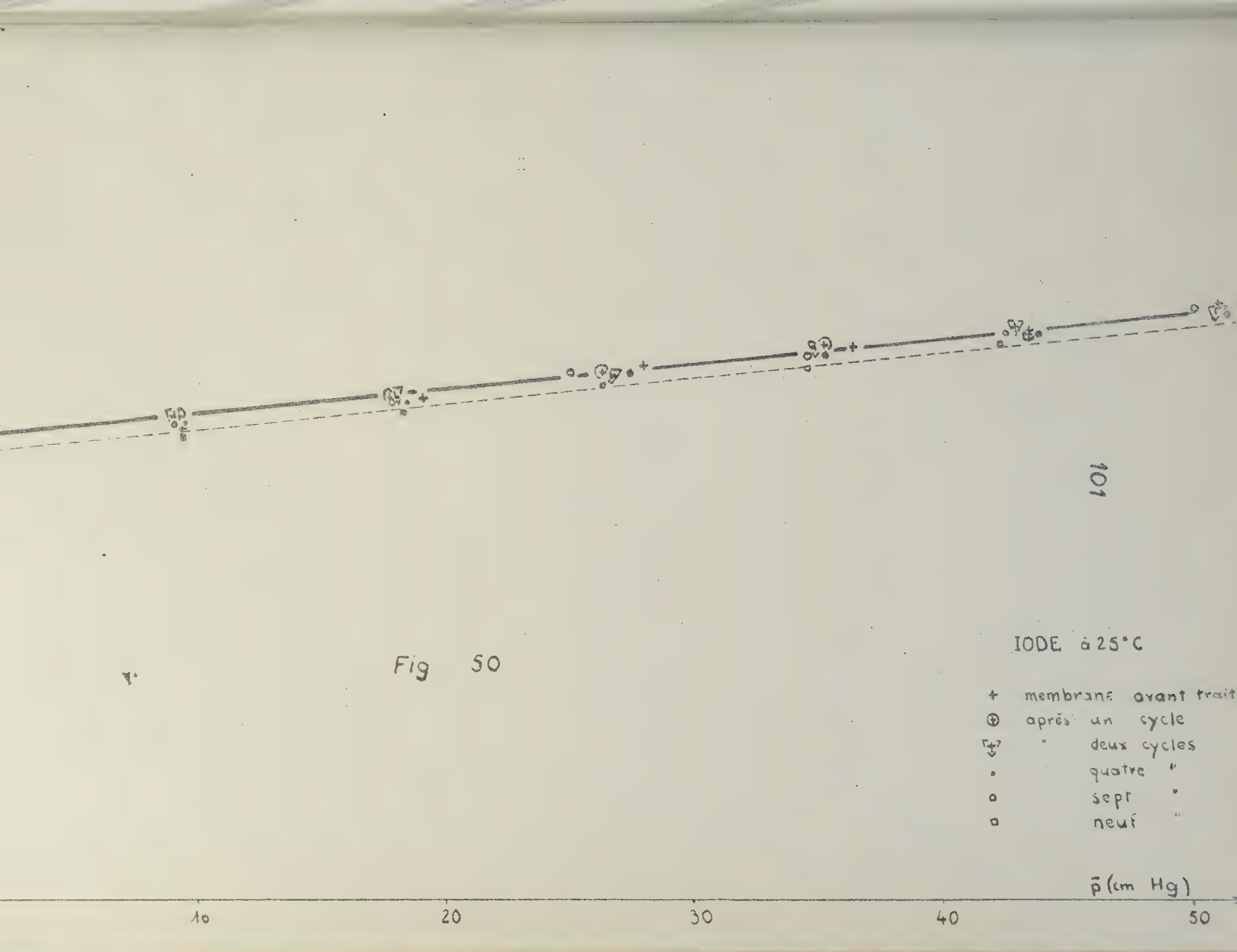

IODE à 25°C
+ membrane avant trait
⊕ après un cycle
deux cycles
quatre "
sept "
neuf "
p̄ (cm Hg)
10
20
30
40
50

Fig 50

L'équilibre d'adsorption étant réalisé au bout de 20 mn (cette durée a été déterminée par mesure à la balance de Mac Bain avons attendu deux heures environ pour être certain de la complè adsorption.

Puis nous ramenons la vapeur dans l'évaporateur en plong celui-ci dans l'azote liquide, le reste de l'appareil étant maint à 25° C.

Au bout d'un demi-heure environ, il ne reste que très pe d'iode dans l'appareil (en effet, les bourrelets de graisse silic se trouvant vers les rodages, qui étaient devenus rouges au conta la vapeur d'iode qu'ils dissolvaient, redeviennent incolores).

Nous isolons à nouveau l'évaporateur et nous poursuivons désorption de la membrane en tirant directement à la pompe à diff de mercure, non sans avoir intercalé sur la rampe une trappe à az liquide afin d'éviter le contact des vapeurs d'iode résiduel et d mercure de la pompe. Le tableau de manipulation est le suivant :

- mesure de perméabilité (effectuée le matin),
- désorption de deux heures,
- adsorption de deux heures de la vapeur d'iode à p/p_o =
- désorption menée comme indiqué ci-dessus et poursuivie la nuit,
- reprise du cycle le lendemain matin (on peut effectuer mesure de perméabilité ou sauter cette étape).

Résultats

Ils sont portés sur la figute 49, le premier résultat est celui obtenu sur la barrière avant tout traitement, les suivants sont relatifs à la barrière ayant subi un, puis deux, quatre, sept et neuf traitements d'adsorption-désorption à 25° C.

Les faisceaux de droite de la figure 49 représentent les variations de $\log \Delta p_o/\Delta p$ en fonction du temps pour chacune des dét nations ci-dessus. Les temps portés en abscisses sont relatifs aux miers faisceaux ; les abscisses des autres faisceaux se déduisent de celles du premier par des translations de (n - 1) . 50 s.

n : numéro d'ordre du faisceau envisagé.

Les droites de la figure 50 traduisent les variations de la perméabilité de la membrane en fonction de la pression moyenne, le temps de coupure des faisceaux étant de 6 mn 30 s.

Les expressions analytiques donnant les paramètres de la membrane sont :

rayon de pore : $\overline{r}_{c/\mu} = 34,3 \times \frac{A}{B}$

débit limite $D = 2,24 \times \frac{B}{t} \times 10^{-4}$

B : ordonnée à l'origine de la droite $\overline{Ap} + B$ (exprimé en log),

D : exprimé en mole/mn/cm^2/cm de Hg de différence de pression,

t : temps de coupure exprimé en mn.

Résumons dans un tableau les résultats exprimés graphiquement :

membrane téflon	rayon de pore (c/μ)	débit limite x 10^7
non traitée	7,05	169
1 cycle	faibles	faibles
2 cycles	variations	variations
4 cycles		
7 cycles		
9 cycles	valeur limite 7,15	valeur limite 166

Nous remarquons que les caractéristiques n'ont que peu changé, le rayon de pore a un peu augmenté alors que le débit diminuait faiblement.

La contradiction des résultats obtenus n'est qu'apparente. En effet, étant donné la plasticité du téflon et l'importance de l'action capillaire (d'autant plus forte que les pores sont plus petits) de la vapeur d'iode, il est possible que les pores les plus petits se dilatent sous l'effet des forces superficielles au détriment des plus grands.

Si r_1 et r_2 sont les rayons de pores initiaux (petits e gros), R_1 et R_2, les rayons de ces mêmes pores après traitement, n avons :

$$r_1^2 + r_2^2 = R_1^2 + R_2^2$$

$$r_1 + r_2 < R_1 + R_2$$

A l'aide d'exemples numériques il nous est facile de mont que l'on peut avoir :

$$r_1^3 + r_2^3 > R_1^3 + R_2^3$$

Pour cela il suffit que :

$$r_1 < R_1 < R_2 < r_2$$

Ceci traduit le fait que les plus petits trous ont augmen aux dépens des plus gros. Nous voyons que l'action capillaire n'es nulle que si tous les pores sont identiques.

III - 2 Manipulations à 50° C

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles empl pour les mesures à 25° C. La durée de chacune des différentes opér est la même dans les deux cas. Les expériences analytiques donnant paramètres de la membrane à 50° C sont :

rayon de pore : $\overline{r}_{c\mu} = 36{,}4 \ \frac{A}{B}$

débit limite $D = 5{,}7 \times \frac{B}{t} \ . \ 10^{-4}$ mole/cm^2. mn . cm de Hg

Nous avons groupé dans le tableau de la page un certai nombre de résultats expérimentaux. Les hauteurs sont exprimés en c de mercure, le niveau du mercure à l'équilibre est de 8,51 cm. A p de cette donnée on calcule les différences de pression et la valeu des expressions logarithmiques.

On trace les faisceaux : $\log \Delta p_o / \Delta p = f(t)$, l'origine d chacun des faisceaux étant déduite de l'origine du faisceau préc

par une translation égale à 20 s. (fig. 51).

On coupe ces faisceaux au temps t = 7 mn 30 s, ce qui permet de tracer les droites $A\overline{p} + B$ (fig. 52).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

membrane téflon	rayon moyen de pore (Å)	débit limite . 10^7
avant traitement	6,75	167
après 1 cycle	6,75	165
" 3 cycles	6,80	163
" 6 cycles	6,80	160

Comme dans le cas de l'iode à 25°, nous constatons une faible augmentation du rayon de pore et une diminution du débit limite. Cette dernière est cependant plus importante à 50° qu'à 25° C pour le même nombre de traitements.

IV - ACTION DU FREON

La tension de vapeur d'iode même à 50° C est faible, aussi pour augmenter l'action des forces capillaires avons-nous utilisé un corps ayant des affinités physiques avec le téflon et possédant une forte tension de vapeur à température ambiante.

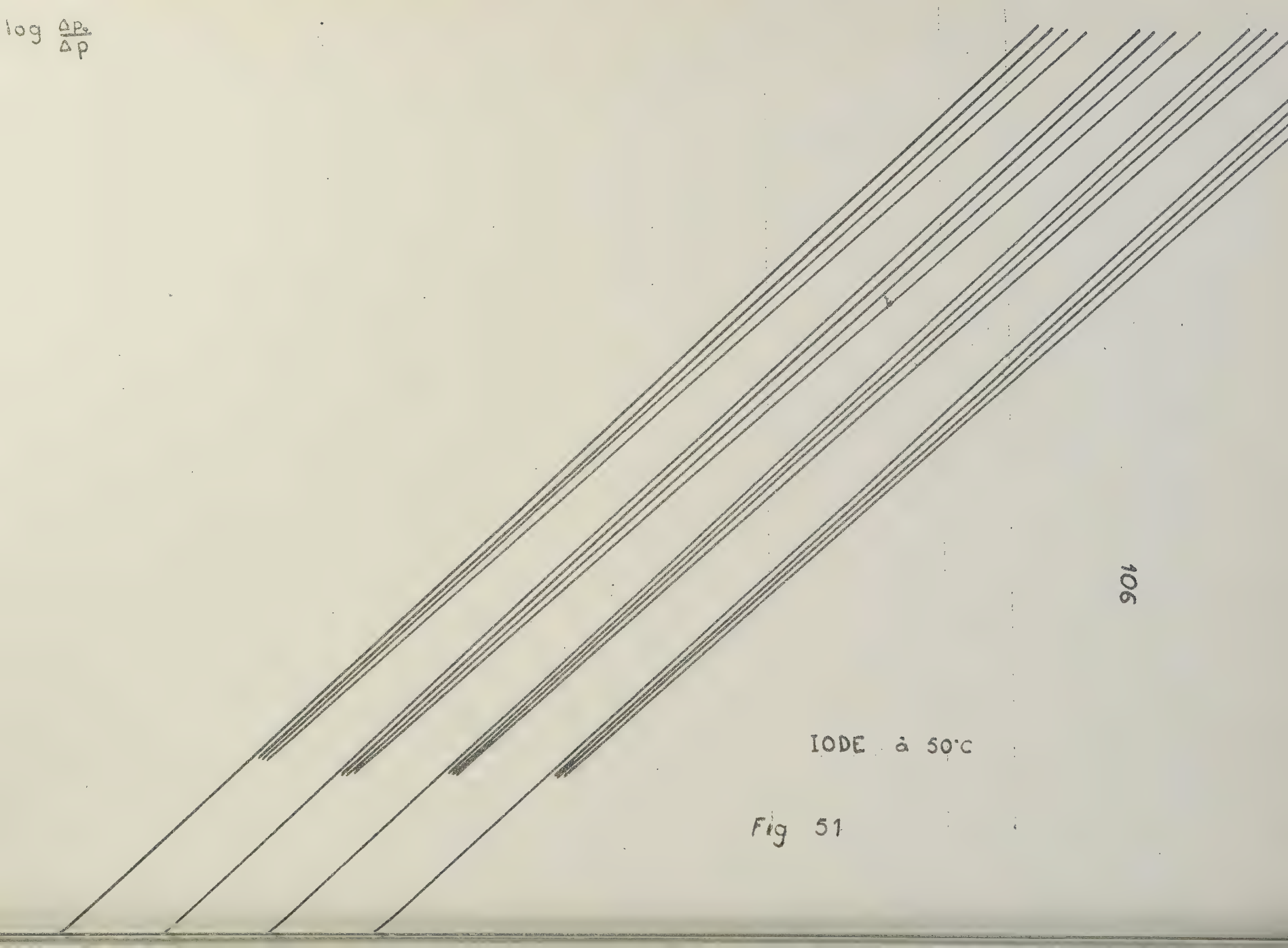
Parmi tous les fréons commercialisés, trois peuvent être employés dans notre étude (fig. 53).

Le plus adapté à notre usage est le fréon 112 ($CFCl_2 - CFCl_2$).

Sa tension de vapeur à différentes températures est :

- 66 mm de Hg à 30° C,
- 110 mm de Hg à 40° C,
- 162 mm de Hg à 50° C.

La mouillabilité du téflon semble parfaite avec ce fréon (étalement de la goutte). Nous avons effectué nos études de contrainte à 50° C de façon à bénéficier au maximum de la plasticité du téflon aux températures élevées.



IODE à 50°C

Fig 51

$\left(\frac{\partial \bar{r}_o}{\partial \bar{p}}\right)_t$

+	membrane	avant tout traitement
⊕	"	après un cycle d'ads. dés.
⊕	"	après 3 cycles "
⊕	"	après 6 cycles "

IODE à 50°C

Temps de coupure
des faisceaux : 7mn 30s

Fig 52

10 20 30 40 $\bar{P}$ (cm Hg)

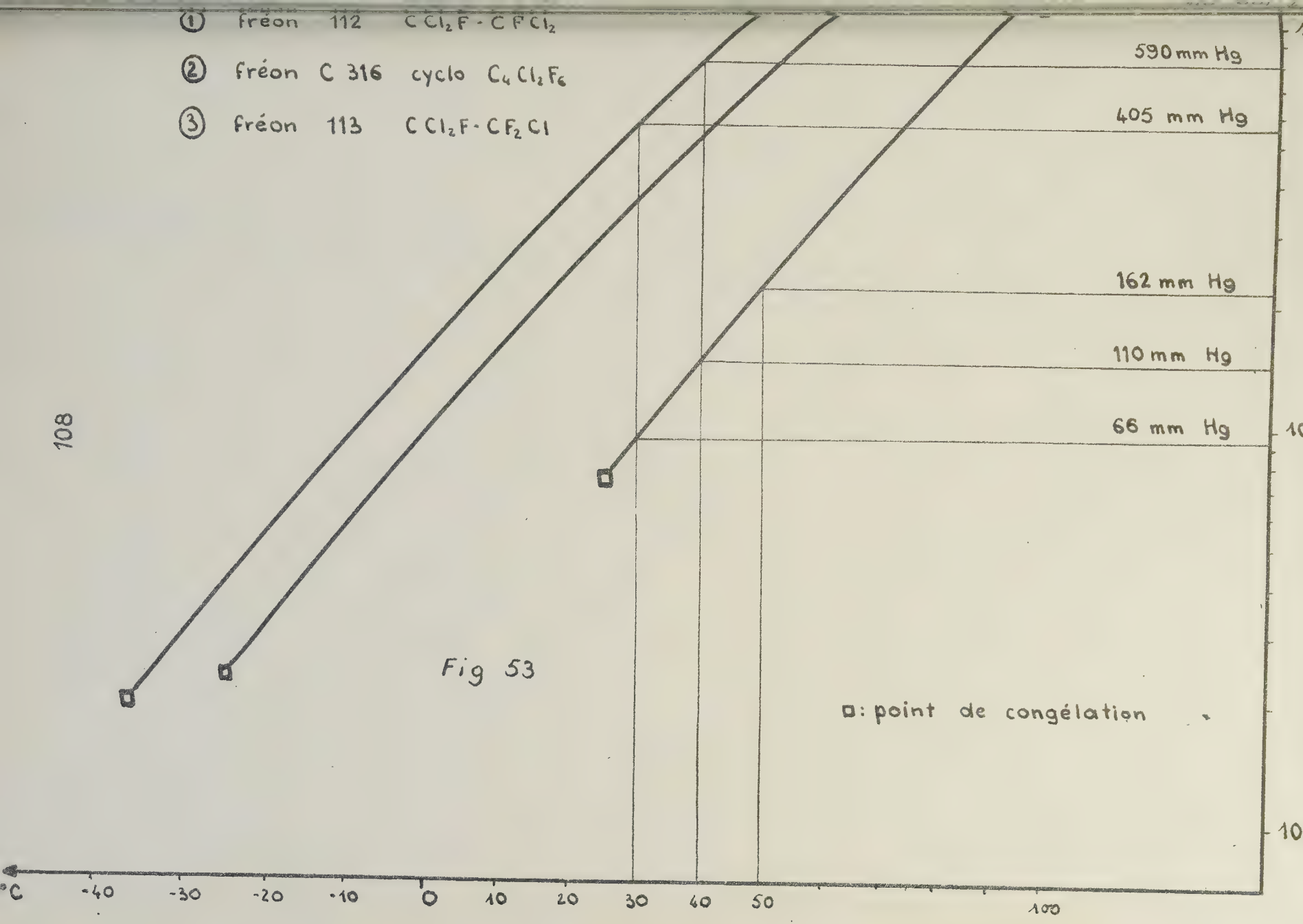

① fréon 112 $C Cl_2F - C F Cl_2$
② fréon C 316 cyclo $C_4 Cl_2 F_6$
③ fréon 113 $C Cl_2F - C F_2 Cl$
590 mm Hg
405 mm Hg
162 mm Hg
110 mm Hg
66 mm Hg
108
°C
-40
-30
-20
-10
0
10
20
30
40
50
100
□: point de congélation

Fig 53

$\bar{\Delta P}$

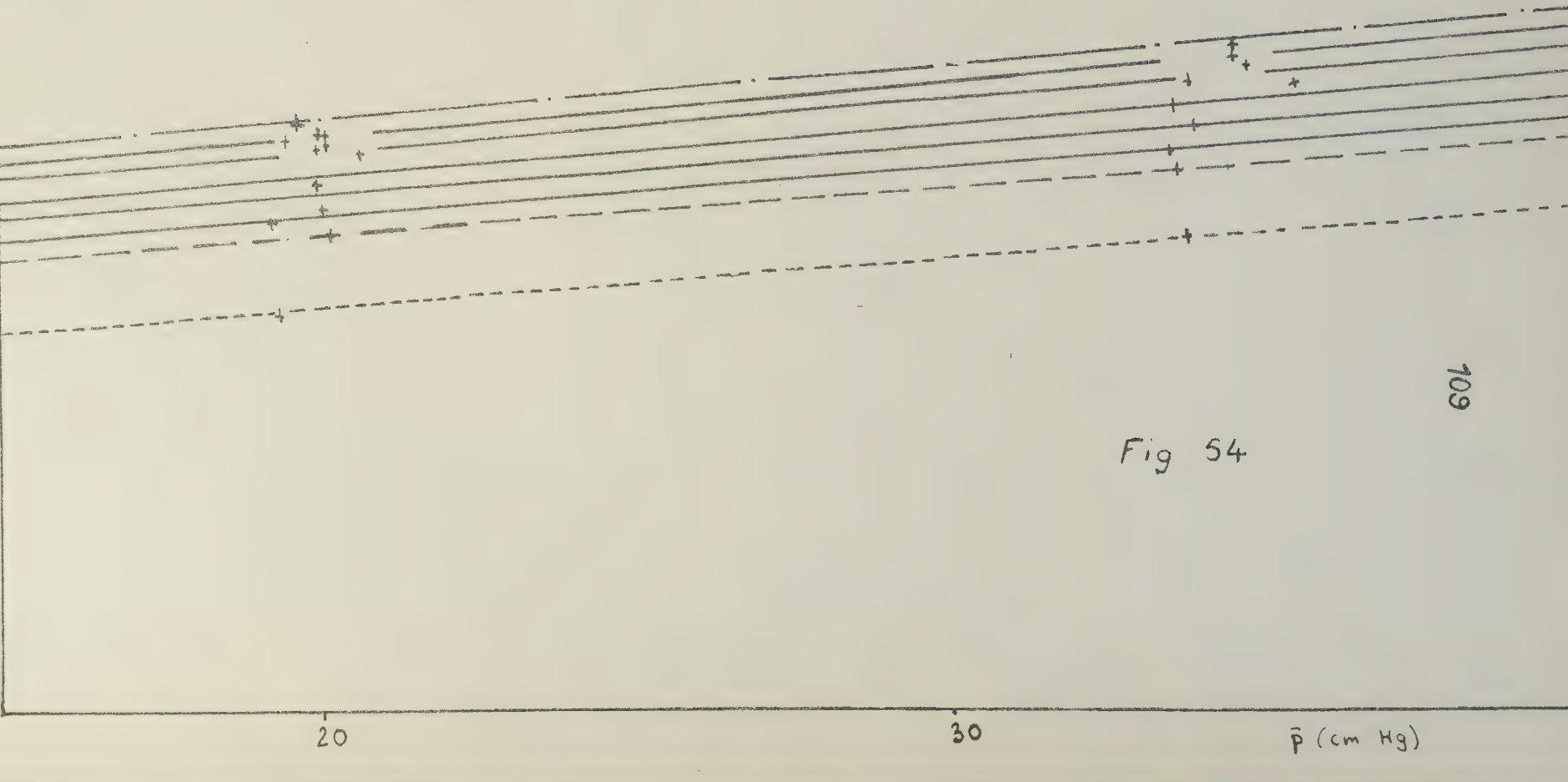


Fig 54

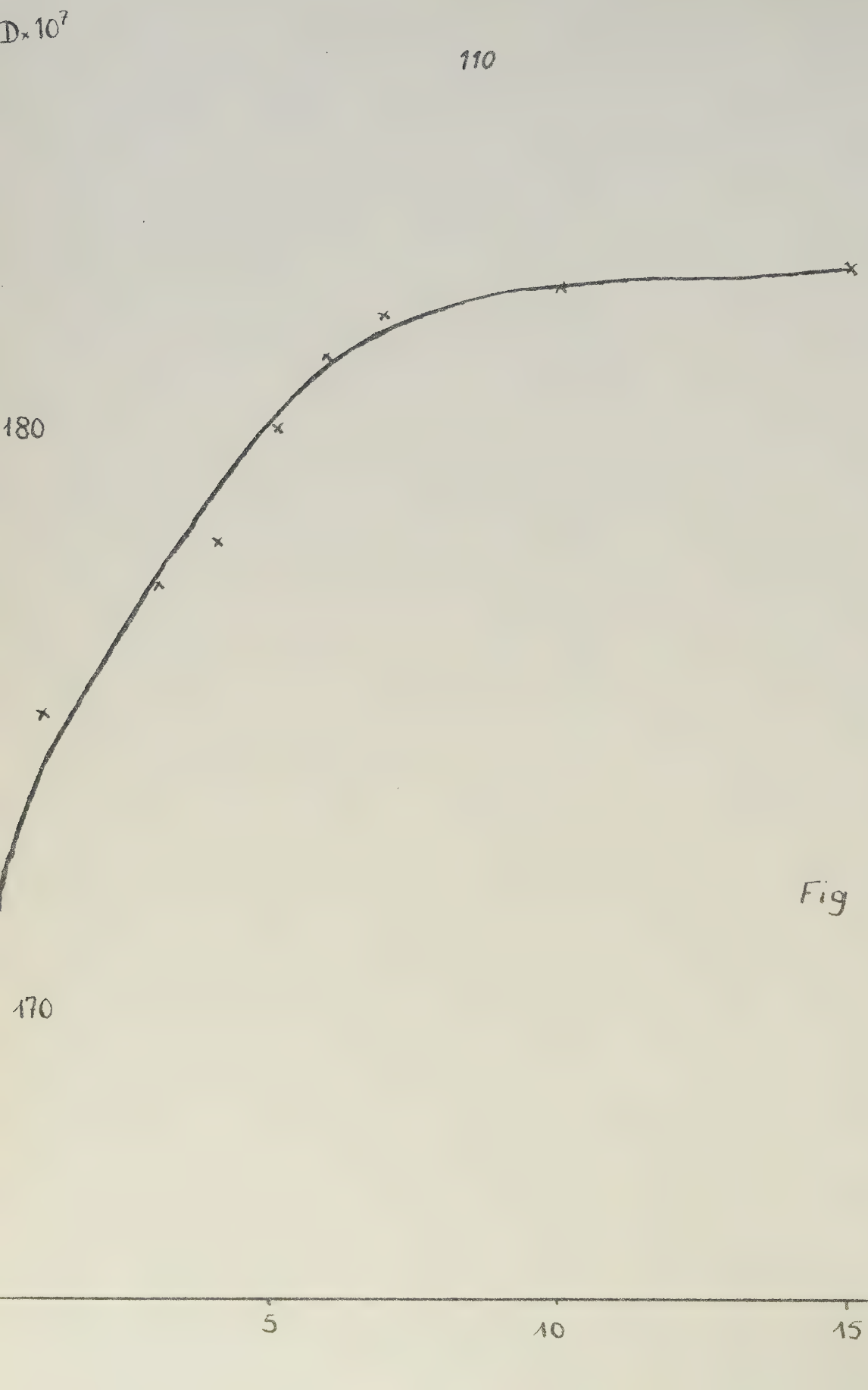


Fig 55

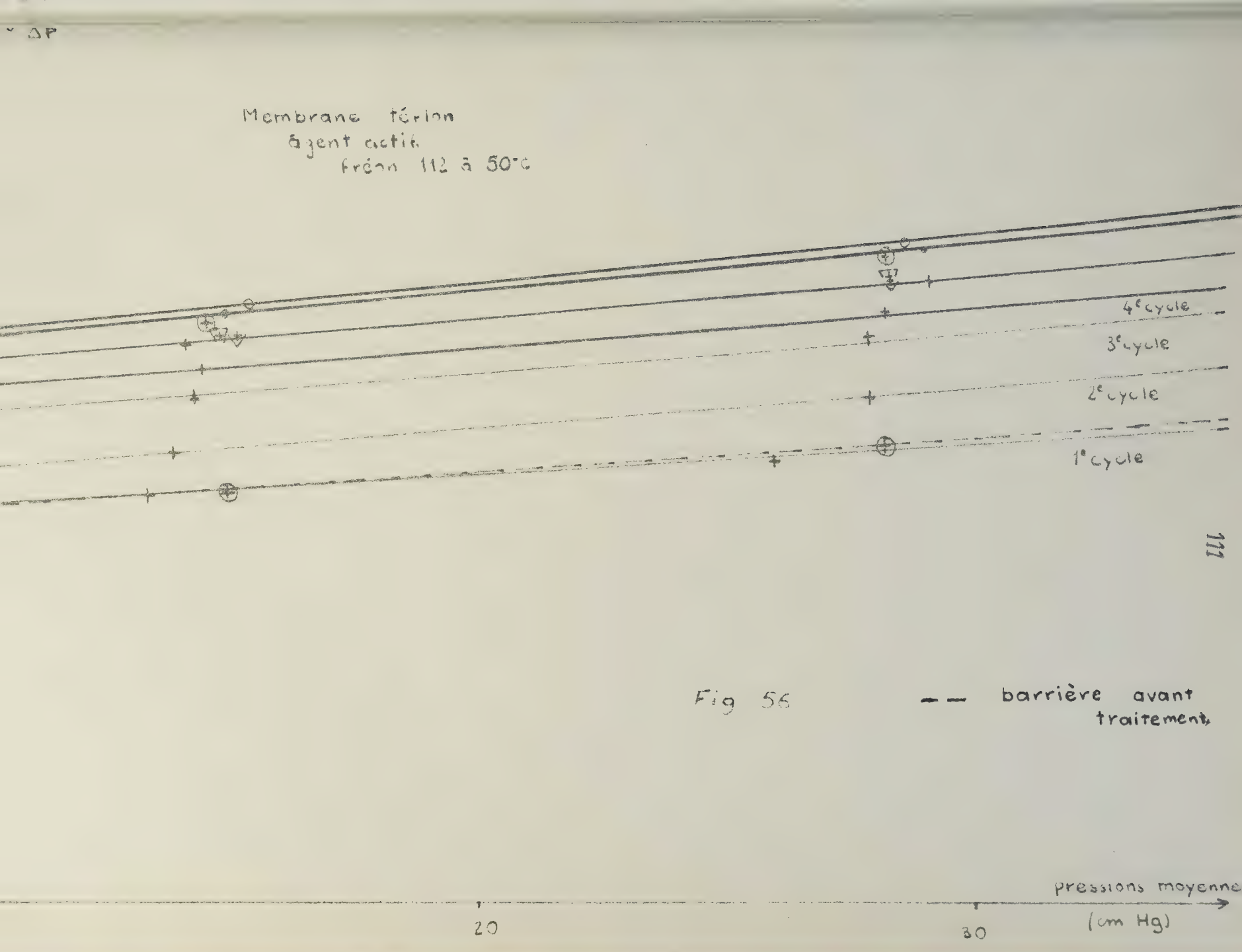


Fig 56 — — barrière avant traitement

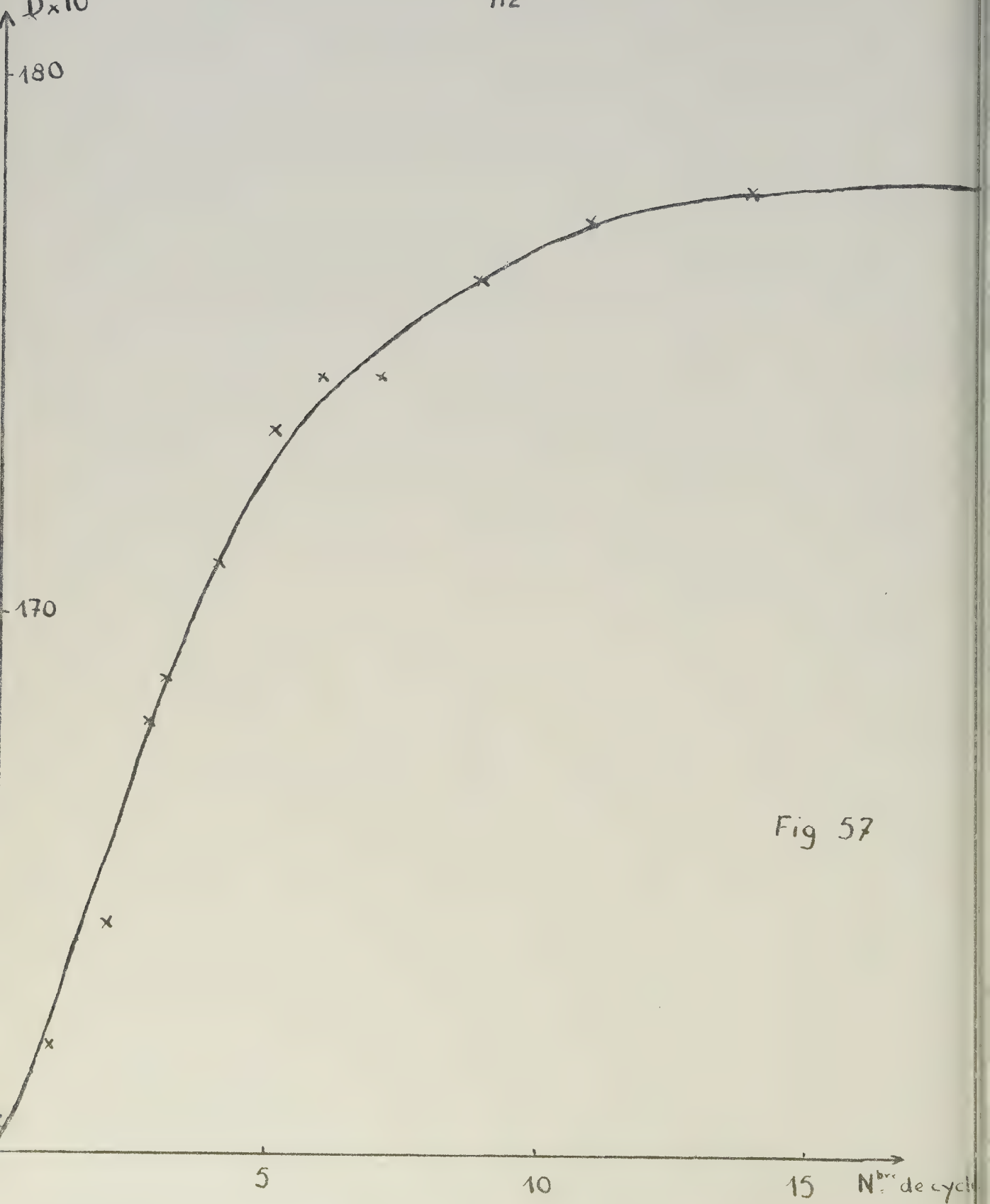


Fig 57

Le processus opérationnel est rigoureusement identique à celui déjà exposé dans le cas de l'iode.

Cependant pour favoriser au maximum le processus d'adsorption couche par couche des molécules, nous refroidissons le fréon contenu dans l'évaporateur en plongeant ce dernier dans l'azote liquide. Nous ouvrons alors le circuit contenant la barrière et nous laissons le système s'échauffer lentement.

La tension de vapeur croît constamment jusqu'à sa valeur limite : 162 mm de mercure.

Résultats

Quelques résultats sont reproduits sur les figures 54 et 56.

Chacune des différentes droites des figures 54 et 56 représente la variation de la perméabilité de la barrière en fonction de la pression moyenne, avant tout traitement puis après un, deux, trois ....., n cycles complets d'adsorption-désorption.

Les caractéristiques des filtres poreux sont calculées à partir des expressions suivantes :

rayon moyen de pore $\overline{r}$ (c/) = 3,4 . $\frac{A}{B}$

débit limite $D = 5,2 \cdot \frac{B}{t} \cdot 10^{-4}$ mole/cm^2 . mn . cm de Hg

Nous donnons dans le tableau ci-après les caractéristiques de la barrière téflon en fonction des traitements successifs.

membrane téflon n° 1	rayon moyen en c/μ	débit limite D . 10
avant tout traitement	7,54	170
après 1 "	7,3	175,2
" 2 "	7,48	176
" 3 "	7,42	177,4
" 4 "	7,9	178,1
" 5 "	7,5	180,2
" 6 "	7,7	181,4
" 7 "	7,9	182,1
" 8 "	7,75	182,5
" 10 "	7,9	182,6
" 15 "	7,8	182,8

membrane téflon n° 2	rayon moyen en c/μ	débit limite D .
avant tout traitement	6,94	160,6
après 1 "	5,9	162
" 2 "	7,8	164,2
" 3 "	7,4	168,8
" 4 "	7,3	171
" 5 "	7,35	173,5
" 7 "	7,4	174,4
" 9 "	7,8	176,2
" 11 "	7,6	177,2
" 14 "	7,7	177,6
" 20 "	7,5	177,7
cycles suivants	7,5	177,7

Les variations de débit limite semblent les seules susceptibles d'être utilisées rationnellement.

Ces variations sont représentées en fonction du nombre des cycles auxquels a été soumise la barrière. Sur les courbes des figures 55 et 57, nous constatons que la variation du débit limite tend vers une limite quand le nombre de cycles augmente.

Nous remarquons aussi que les plus fortes variations ont lieu au cours des premiers cycles d'adsorption-désorption.

Nous voyons enfin que, avec le fréon 112, la variation de rayon moyen est de même sens que la variation de débit limite.

La variation maxima de débit limite observée est de 8 à 10 % environ. Elle correspond à une variation théorique de 3 % environ sur le rayon de pore. Alors qu'expérimentalement la variation se situe, aux erreurs près, à 9 % environ, cet écart est bien supérieur à la limite de l'erreur théorique possible des mesures.

Ceci implique donc que la répartition des dimensions des pores a certainement dû évoluer en fonction du nombre des contraintes.

Adsorption de fréon sur alumine comprimée

Nous avons effectué des mesures avant puis après traitement au fréon sur des barrières d'alumine préparées de la façon précédemment décrite (p. 55). Nous avons pu constater que le débit limite avait faiblement diminué alors que le rayon restait pratiquement invariant et ceci dès le premier cycle ; la barrière n'évoluant plus ensuite.

Remarques sur les phénomènes capillaires

Au cours de notre étude, nous avons montré que l'évolution texturale des membranes de téflon n'était pas due à un phénomène d'adsorption chimique de la vapeur sur les parois des pores, ni à une attaque possible des impuretés superficielles par la vapeur.

En effet, dans l'un ou l'autre cas, la perméabilité de la membrane et le rayon moyen de pore auraient dès le premier traitement par la vapeur fortement diminués, ce qui n'est pas le cas.

Nous avons de même montré que ce phénomène ne pouvait être confondu avec une évolution normale de la barrière.

En effet, nos essais de stabilité montrent une très bonne reproductibilité des résultats dans le temps.

Ainsi, le seul facteur pouvant permettre d'expliquer cette évolution est celui mettant en oeuvre l'action parfois considérable des forces capillaires.

L'action des forces capillaires est, ainsi que nous avons pu le constater, fonction de l'adsorbat utilisé.

Elle est aussi fonction du spectre de répartition des rayons de pore du matériau. En effet nous avons vu au cours de nos expérienc que la variation du rayon moyen n'était pas liée de façon cohérente à la variation du débit limite (ces variations pouvant être parfois de sens contraire).

Cependant une très forte partie des forces capillaires est dépensée uniquement pour atteindre le seuil de déformation plastique du matériau. Aussi dans nos expériences avons-nous constaté le résultat de l'action d'une faible partie de celle-ci.

CONCLUSIONS

Après un bref rappel de quelques définitions concernant les grandeurs susceptibles de caractériser les milieux poreux, nous avons précisé les techniques les mieux adaptées pour accéder à la connaissance texturale des solides microporeux mis en oeuvre au cours de notre travail.

Cependant certaines grandeurs doivent être employées avec discernement pour éviter de nombreuses erreurs.

Nous avons montré que le rayon moyen de pore, fréquemment utilisé, car facilement mesurable, pour caractériser les milieux microporeux, ne doit être employé que pour comparer des membranes de même texture ou de texture semblable.

Nous avons pu mettre en évidence qu'il existe une relation entre la texture des parois poreuses étudiées et la forme de la courbe de perméabilité déterminée pour un régime pratiquement moléculaire.

C'est ainsi que, si la courbe expérimentale de perméabilité relative à un corps microporeux présente un minimum très marqué, on peut admettre que les pores de ce matériau sont tous à peu près identiques et de forme régulière. C'est par exemple le cas d'une association de capillaires cylindriques identiques groupés en parallèle.

Deux minima sont l'indice d'une double structure qui peut appartenir à l'un des deux types suivants :

- les pores, tous sensiblement identiques, sont constitués de strictions et d'évasements. C'est probablement le cas de certaines membranes d'alumine d'oxydation anodique.

- la paroi poreuse peut être composée d'un certain nombre de micropores élémentaires débouchant dans des pores plus grands, ce motif étant répété pour constituer le solide poreux.

C'est probablement le cas de certains filtres d'alumine comprimée qui sont constitués d'agglomérats pratiquement indestructibles de grains élémentaires ; ces agglomérats étant assemblés les uns aux autres sous l'effet de la pression.

La courbe de perméabilité peut cependant ne présenter aucun minimum, les pores sont alors de dimensions variées, leurs diamètres se répartissent selon un spectre pratiquement continu. Il n'y a acune dimension privilégiée. C'est par exemple le cas du téflon fritté et celui de certaines alumines peu comprimées.

Nous avons d'autre part mis nettement en évidence l'action des forces capillaires développées à l'intérieur même des pores lors de l'adsorption ou de la désorption des vapeurs.

Lorsque ces forces s'exercent sur une membrane plastique déformable, celle-ci subit des changements texturaux qui se traduisent généralement par une variation du débit limite et du rayon moyen de pore.

Sous l'influence des forces capillaires, developpées au cours cycles d'adsorption-désorption de fréon 112 nous avons pu montrer que pour ce matériau, la déformation plastique obtenue tendait à se stabiliser quand le nombre des cycles de contrainte allait croissant. La déformation maxima se traduisant par une augmentation de 7 à 10 % du débit limite de la membrane.

Les variations de ces paramètres, généralement assez faibles, dépendent de la nature du corps microporeux, de la nature de la vapeur et des conditions de l'expérience.

BIBLIOGRAPHIE

(1)	DARCY H.P.G.	Les Fontaines publiques de la ville de Dijon. Ed. V. Dalmont			Paris 1856
(2)	ADZUMI H.	Bull. Chem. Soc. Japan	1937 1937 1937 1939	12 12 12 14	199 285 292 343
(3)	CARMAN P.C.	Proc. Roy. Soc. Nature	1950 1947	203 A 160	55 301
(4)	CARMAN P.C. et ARNELL	Canad. J. Reserach	1948	26 A	129
(5)	HODGINS J.W. FLOOD F.A. et DACEY J.R.	Canad.J. Research	1946	24 B	166
(6)	RIGDEN P.J.	J. Soc. Chem. Ind.	1947	66	130
(7)	BARRER R.M.	Disc. Faraday Soc.	1948		61
(8)	KNUDSEN M.	Ann. Physik	1909	28	75
(9)	GAEDE W.	Ann. Physik	1913	41	289
(10)	GROVE D.M. & FORD M.G.	Nature	1958	182	999
(11)	DERIAGUINE B.V. & BAKANOV S.P.	J. Phys. Techn.U.R.S.S.	1957	27-9	
(12)	DERIAGUINE B.V. & BAKANOV S.P.	Dok. Akad. Naouk S.S.S.R.	1957	115-2	267
(13)	MAIDANICK G.	Trans. Faraday Soc.	1960	56-1	118
(14)	KAMMERMEYER	Ind. Eng. Chem.	1958	50-4	697
(15)	LAKHANPAL M.L. & FLOOD E.A.	Canad. J. of Chem.	1957	35	887
(16)	FLOOD E.A.	Canad. J. of Chem.	1957	35	48
(17)	FLOOD E.A. & HEYDING R.D.	Canad. J. of Chem.	1954	32	660

(18)	BRUNAUER S., EMMETT P.H. & TELLER E.	J. Amer. Chem. Soc.	1938	60	309
(19)	WASHBURN E.W.	Proc. Nat. Acad. Sci.	1921	7	115
(20)	CARMAN P.C.	Soil. Sci.	1941	52	1
(21)	HENDERSON L.M. RIDGWAY & ROSS	Refiner	1940	19	185
(22)	RITTER H.L. & DRAKE L.C.	Ind. Ing. Chem.	1945	17	782
(23)	PURCELL W.R.	Trans. A.I.M.E.	1949	39	186
(24)	SCHEIDEGGER A. E.	The Physics of Flow Through Porous media (livre) Université of Toronto Press			1957
(25)	LEVERETT M.C.	Trans. A.I.M.E.	1941	142	152
(26)	BEESON C.M.	Trans. A.I.M.E.	1950	189	313
(27)	ARNELL J.C.	Canad. J. Research	1946	24 A	103
(28)	KOZENY J.	Sitzber. Akad. Wiss. Wien	1927	11 A 136	271
(29)	KNUDSEN M.	Ann. Physik	1911	35	389
(30)	RIGDEN P.J.	Nature	1946	157	268
(31)	LEA F.M. & NURSE R.W.	Symp. Particle size anal. Suppl. Trans. Inst. Chem. Eng.	1947	25	54
(32)	BARRER R.M. & STRACHAN	Proc. Roy. Soc.	1955	231	52
(33)	KAMMERMEYER & RUTZ	Chem. Eng. Progress	n° 24	vol. 55	163
(34)	JOHNSON W.E. & BRESTON J.N.	Producers Month.	1951	fév.	10
(35)	HOUPERT	Rev. I.F.P.	1956	6	975
(36)	FLOOD E.A., TOMLINSON R.H. & LEGER A.E.	Canad. J. Research	1952	30	348

(37)	GILLILAND, BADDOUR & RUSSEL	A.I. Ch. E. Journal	1958	4	90
(38)	GRUNBERG L. & NISSAN A.H.	J. Instr. Petr.	1943	29	193
(39)	MONROE A.G. & GAFFEE D.I.	Nature	1956	28	197
(40)	WICKE E. & WOLLMER W.	Chem. Eng. Science	1952	1	282
(41)	WICKE & KALLENBACH R.	Kolloid Z.	1941	97	135
(42)	WICKE E. & VOIGT U.	Angew. Chem.	1947	19 B	94
(43)	POLLARD W.G. & PRESENT R.D.	Phys. Rev.	1948	73-7	762
(44)	GAYRAL M.	Communication interne	1960		
(45)	BARRER R.M. & BARRIE J.A.	Proc. Royal Soc.	1952	213 A	250
(46)	TOMLINSON R.H. & FLOOD E.A.	Canad. J. Research	1948	26 B	38
(47)	CARMAN P.C.	Nature Proc. Roy. Soc.	1949 1952	163 211 A	684 526
(48)	CARMAN P.C. & P. le R. MALHERBE	Proc. Roy. Soc.	1950	203 A	165
(49)	CARMAN P.C. & RAAL F.A.	Trans. Faraday Soc.	1954	50	842
(50)	VON HELMHOLTZ H.	Sitzber. Akad. Wiss. Wien	1860	40	607
(51)	KUNDT A. & WARBOURG E.	Ann. Phys.	1875	155	337
(52)	MAXWELL KJC.	Sci. Papers Ed. D. Niven	1890		
(53)	MILLIKAN R.A.	Phys. Rev.	1923	21	217

(54)	KENNARD E.H.	Kinet. Th. of Gases Mac-Graw Hill Book Co	1938		
(55)	HIBY J.W. & HAHL M.	Z. Naturf	1952	7 a	533
(56)	VON SMOLU-CHOWSKI	Ann. Physik	1910	33	1559
(57)	CLAUSING P.	Ann. Physik	1932	14	134
(58)	BOER J.H.	Advances in catalysis N.Y.	1956	8-17	85
(59)	MARTINET J.M.	Rapport C.E.A. 888	1958		
(60)	QUINCK V.W. & Mc INTOSCH	Colloque Int. act. Surface	1955		
(61)	DEWAR	Chem. News	1898	78	325
(62)	KOKES R.J.	Anal. Chem.	1960	32	446
(63)	CAMERON A. & STACY W.O.	Chem. Ind.	1960	27	222
(64)	EYRAUD P.	Thèse à paraître LYON			
(65)	LENOIR J.	Thèse LYON	1960		
(66)	EYRAUD P.	Compt. Rendus A. des Sciences	252 p. 3386-3388		1961
(67)	MARTENSSON	Alumine anodique Genève	1958		
(68)	C. FREJACQUES et Coll.	Conférence Genève	1958	P. 1262	
(69)	J. CHARPIN, P. PLURIEN, et S. MOMMMEJAC	Conférence Genève	1958	P. 1265	
(70)	D. MASSIGNON	Conférence Genève	1958	P. 1066	
(71)	IFFLY R.	Revue I.F.P.	1956		757

TABLE DES MATIERES

Pages :

Introduction 1

Chapitre I Etude texturale des corps microporeux 3

I - Etude des surfaces spécifiques 5

II - Etude de la porosité 13

III - Ecoulement d'un gaz dans un milieu microporeux 21

III-1 Lois générales 21

III-2 Ecarts aux lois générales 26

- Théorie de DERIAGUINE et BAKANOV 28

- Théorie de MAIDANICK 32

III-3 Etude de diverses structures 37

Empilements 37

Représentation schématique des corps microporeux 37

III-4 Etude expérimentale 48

III-4-1 Appareillage 48

III-4-2 Test de l'appareillage 51

III-4-3 Résultats expérimentaux 55

- alumine comprimée 55

- " frittée à chaud 62

- " anodique 65

- nickel 70

- téflon 74

- ester cellulosique 78

Chapitre II

Etude des déformations de corps plastiques poreux 79

Généralités 80

I - Détermination des caractéristiques aérodynamiques 81

I-1 Description de l'appareil 81

I-2 Perméabilité à pression donnée 82

I-3 Détermination de la perméabilité en fonc-

I-4 Rayon moyen de pore

I-5 Débit limite

I-6 Corrections

II - Etudes préliminaires
(matières premières-appareillage)

III - Action de l'iode

IV - Action du fréon

Conclusions

Bibliographie

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Technologie des fours à hautes températures

VU :
Les membres du Jury,

MM. R . BERNARD
Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
et D. MASSIGNON

VU
et approuvé :

Pour le Doyen de la Faculté
des Sciences

l'Assesseur,

J. BRACONNIER

VU et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 28 Juin 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS